



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

**ΟΛΙΓΟΜΕΡΙΚΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ
ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεώργιος Χ. Χαϊδόγιαννος

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2007



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

**ΟΛΙΓΟΜΕΡΙΚΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ
ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεώργιος Χ. Χαϊδόγιαννος

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δ. ΤΣΑΜΑΚΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

Δ. ΥΦΑΝΤΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

Ν. ΓΛΕΖΟΣ, Διευθ. Ερευνών, ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"

ΑΘΗΝΑ 2007



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

**ΟΛΙΓΟΜΕΡΙΚΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ
ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεώργιος Χ. Χαϊδόγιαννος

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δ. ΤΣΑΜΑΚΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

Δ. ΥΦΑΝΤΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

Ν. ΓΛΕΖΟΣ, Διευθ. Ερευνών, ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ"

Ι. ΞΑΝΘΑΚΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

Δ. ΔΗΜΟΤΙΚΑΛΗ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.

Δ. ΓΙΟΒΑ, Καθ. Ε.Μ.Π.

Ι. ΠΑΠΑΝΑΝΟΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2007

Αφιερωμένο
στην οικογένειά μου

Περιεχόμενα

Πρόλογος	viii
Σκοπός & Περίληψη της Διδακτορικής Διατριβής	1
Abstract	3
Δημοσιεύσεις	5
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u>	
Μοριακά Υλικά Στη Μικροηλεκτρονική	
1.1. Εισαγωγή	8
1.2. Μοριακές διατάξεις	9
1.2.1. Εισαγωγή	9
1.2.2. Διατάξεις τύπου OFET	11
1.2.3. Συζευγμένα Συστήματα	15
1.3. Οι υπό εξέταση οργανικές ενώσεις	24
1.3.1. Φθαλοκυανίνες Μετάλλων (MePCs)	24
1.3.2. Ολιγο φαινυλενοβινυλένια (OPVs)	38
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</u>	
Λειτουργία των διατάξεων	
2.1. Τρόπος λειτουργίας των διατάξεων OFET	41
• Προσομοίωση διατάξεων	46
• Λόγος ON/OFF	47
2.2. Επίδραση του οξειγόνου	49
2.3. Βασικές διαδικασίες αγωγιμότητας	51
2.3.1. Αγωγιμότητα περιοχής φορτίων χώρου	52
2.3.2. Poole- Frenkel αγωγιμότητα	55
2.3.3. Αγωγιμότητα με μεταπήδηση φορτίου	57
2.3.4. Αγωγιμότητα φαινομένου σήραγγας	57
2.3.5. Αγωγιμότητα φαινομένου Schottky	58
2.3.6. Αγωγιμότητα διοδικού τύπου	59



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Συμπεράσματα & Προοπτικές

4.1. Συμπεράσματα	116
4.2. Προοπτικές	120

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Μελέτη Βάσεων του Schiff για Εφαρμογές σε Οργανικά Τρανζίστορ

Π1.1. Εισαγωγή	122
Π1.2. Σύνθεση και ταυτοποίηση των βάσεων Schiff	123
Π1.3. Εξάχνωση βάσεων του Schiff	128
Π1.4. Μελέτη των ιδιοτήτων των Βάσεων του Schiff	128
Π1.4.1. Μελέτη της 4-Νιτρο-4'-εξυλοξυβενζυλιδενοανιλίνης (NBHA)	128
Π1.4.2. Μελέτη του TPT	131
Π1.4.2.1. Κρυσταλλικότητα	131
Π1.4.2.2. Έλεγχος υμενίου	131
Π1.4.2.3. Έλεγχος διαφορετικών υποστρωμάτων	132
Π1.4.2.4. Ηλεκτρικές μετρήσεις	135
Π1.4.2.5. Νόθευση με ιώδιο	137
Π1.4.2.6. Επίστρωση με ρίψη σταγόνας	138
Π1.4.2.7. Μελέτη της χωρητικότητας στα υμένα διατάξεων με υποστρώματα υψηλής νόθευσης	138
Π1.4.2.8. Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός του υμενίου, όταν αυτό μελετάται σε δομές πυκνωτών	140
Π1.4.2.9. Ανάλυση με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) και υπεριώδεις (UPS)	140
Π1.4.2.10. Γήρανση	141
Π1.4.3. Μελέτη του PTP	141

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Ηλεκτρικές μετρήσεις

Π2.1. 4140B pA Meter / DC Voltage Source	144
Π2.2. 4284B Precision LCR Meter	147

Βιβλιογραφία	151
---------------------	------------

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί μία προσπάθεια περαιτέρω διερεύνησης των δυνατοτήτων που προσφέρουν τα μοριακά υλικά στην μερική αντικατάσταση του πυριτίου στις μικροηλεκτρονικές διατάξεις, κάτι που αποτελεί επιταγή της σύγχρονης τεχνολογίας.

Η εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια έρευνας στον τομέα Ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών, Ηλεκτροπτικής και Ηλεκτρονικών Υλικών της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, καθώς και στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”. Η πειραματική έρευνα ξεκίνησε το 2002 και ολοκληρώθηκε το 2007, με τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ο τομέας των μοριακών υλικών υπήρξε αντικείμενο μελέτης από μέρους μου και στο παρελθόν. Ο συνδυασμός τους, όμως, με την Μικροηλεκτρονική είναι κάτι το εντελώς καινούργιο για εμένα, καθώς προέρχομαι από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών. Στο αντικείμενο της Μικροηλεκτρονικής βρήκα ένα επιστημονικό πεδίο το οποίο με τράβηξε πολύ, διευρύνοντας τους ορίζοντές μου σε εντελώς καινούργιες περιοχές.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά όλους αυτούς, οι οποίοι με βοήθησαν κατ’ οποιονδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Ιδιαιτέρως, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους:

- Δ. Τσαμάκη, Καθ. Ε.Μ.Π., για την ανάθεση και επίβλεψη της εργασίας αυτής, αλλά και τις ουσιαστικές παρατηρήσεις του.
- Ν. Γλέζο, Ερευνητή Α’ του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, για τις σημαντικές υποδείξεις του, τη συμβολή του στο πειραματικό μέρος και το ενδιαφέρον που μου εμφύσησε για τον τομέα της Μικροηλεκτρονικής.
- Τις ερευνητικές ομάδες:
 - της Αν. Καθ. του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Σ. Κέννου
 - του Dr. S. Nežrůrek, Ινστιτούτο Μακρομοριακής Χημείας της Ακαδημίας Επιστημών της Τσεχίας



- ο των κ.κ. Κ. Γιαννακοπούλου και Ειρ. Μαυρίδου του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας (ΙΦΧ) του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την ουσιαστική συμβολή τους, για τον όσο το δυνατό σφαιρικότερο έλεγχο των υπό εξέταση υλικών.
- ➔ Όλους τους συνεργάτες των προαναφερόμενων, καθώς και το προσωπικό και τους τεχνικούς του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής, για τη βοήθειά τους στην εκπόνηση της εργασίας αυτής.
- ➔ Την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την ηθική συμπαράστασή τους.

Κλείνοντας, θα ήθελα να εκφράσω την ελπίδα μου η δουλειά που έγινε πάνω στον τομέα αυτό να βρει συνέχεια, ώστε να προκύψουν διατάξεις που τελικά θα βρουν εφαρμογή στην παραγωγή.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2007

Γ. Χ. Χαϊδόγιαννος

Σκοπός & Περίληψη της Διδακτορικής Διατριβής

Ο σκοπός της διδακτορικής αυτής διατριβής είναι η παρασκευή τρανζίστορ επίδρασης πεδίου με οργανικά υλικά ως ενεργό κανάλι, ο έλεγχός τους και η σύγκρισή τους με άλλες παρόμοιες διατάξεις που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία, καθώς και με τα τρανζίστορ πυριτίου. Εξετάζονται, λοιπόν, διάφορες ομάδες οργανικών ενώσεων με απώτερο σκοπό τη χρήση τους σαν ενεργά στοιχεία μικροηλεκτρονικών διατάξεων.

Στο πρώτο κεφάλαιο επιχειρείται μία γενική επισκόπηση των εφαρμογών των μοριακών υλικών στη Μικροηλεκτρονική και ειδικότερα των συζυγών συστημάτων. Τα συζυγή συστήματα αναμένεται να έχουν εφαρμογές σε ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως επίπεδες οθόνες μεγάλων διαστάσεων, ταμπέλες σήμανσης προϊόντων ή ηλεκτρονικό χαρτί. Στις εφαρμογές αυτές υπάρχει δυσκολία χρήσης της συμβατικής τεχνολογίας πυριτίου. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις εφαρμογές των οργανικών τρανζίστορ (OFET), που αποτελούν και την πλέον εμπορική εφαρμογή.

Ακολουθεί μία περιγραφή των οργανικών ενώσεων που εξετάζονται, δηλαδή των φθαλοκυανινών μετάλλων (metal phthalocyanines, MePCs) και των ολιγοφαινυλενοβινυλενίων (oligophenylenevinylenes, OPVs). Όπως μαρτυρά η ιστορική εξέλιξή τους, η χρήση τους αυξάνεται συνεχώς, κυρίως στους τομείς της αναλυτικής χημείας και τελευταία της Μικροηλεκτρονικής.

Στο δεύτερο κεφάλαιο επιχειρείται μία περιγραφή του τρόπου λειτουργίας των διατάξεων OFET και των μηχανισμών αγωγιμότητας που τον διέπουν. Επιπλέον, εξετάζεται ο τρόπος επίδρασης του οξυγόνου στις φθαλοκυανίνες, όπως αναπτύχθηκε από συνεργαζόμενη με εμάς ομάδα στην Τσεχία.

Στο τρίτο κεφάλαιο εκτίθενται τα αποτελέσματα, με την αντίστοιχη ανάλυση, των κατηγοριών των αλάτων φθαλοκυανινών μετάλλων (MePC, Me=Ni ή Co) και των σουλφονικών αλάτων φθαλοκυανινών μετάλλων με νάτριο (metal phthalocyanine sulfonate sodium salts – MePCS_x, Me=Ni, Co, Cu, Zn ή Al) ως υποψηφία υλικά για *p*-τύπου κανάλια στα οργανικά τρανζίστορ. Αμφότερα παρουσιάζουν το προσόν της χημικής και θερμικής σταθερότητας με ικανοποιητικές τιμές ευκινησίας πεδίου για τις



χρήσεις τις οποίες προορίζονται. Οι MePCs παρουσιάζουν ενδιαφέρον για ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως οι χημικοί αισθητήρες και τα ηλιακά κύτταρα, ενώ οι MePCS_xs επιλέχθηκαν λόγω της ενισχυμένης υδατοδιαλυτότητάς τους έναντι των μη σουλφονικών αντιστοιχών τους. Οι MePCS_xs αποτελούν καινοτόμα υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή OFET με πολύ λιγότερη προσπάθεια. Οι διαδικασίες είναι πολύ απλούστερες και οι αντίστοιχες τιμές ευκινησίας πολύ υψηλότερες. Στην περίπτωση αυτή, το ενεργό στρώμα προετοιμάζεται με περιστροφή (spin-coating) από υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ για τις MePCs χρησιμοποιείται εξάχνωση του υλικού σε σύστημα υπερευψηλού κενού. Στη μελέτη των διατάξεων με οργανικό κανάλι φθαλοκυανίνες, συνεισέφεραν η ομάδα του εργαστηρίου Επιστήμης Επιφανειών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και η ερευνητική ομάδα του Ινστιτούτου Μακρομοριακής Χημείας της Ακαδημίας Επιστημών της Τσεχίας.

Η σύγκριση μεταξύ των υπό μελέτη μορίων είναι βασισμένη στην ηλεκτρική συμπεριφορά τους ανάλογα με α) τη μέθοδο απόθεσης, β) τον τύπο του κεντρικού μεταλλικού ιόντος και γ) το είδος των υποκαταστατών. Ο στόχος είναι να επιλεχτεί ο τύπος υλικού και η διαδικασία παρασκευής του φιλμ που θα παρέχει το τρανζίστορ με τη βέλτιστη απόδοση.

Τα συμπεράσματα αναφέρονται στο τέταρτο κεφάλαιο, ακολουθούμενα από τις προοπτικές της διατριβής.

Τέλος, αναπτύσσονται εν τάχει στο πρώτο παράρτημα τα τρανζίστορ με ενεργό κανάλι ολιγο φαινυλενοβινυλένια (OPVs), τα οποία, παρά τη μακροχρόνια και κοπιώδη μελέτη, δεν απέδωσαν αποτελέσματα που να συναγωνίζονται την τρέχουσα τεχνολογία. Για τη μελέτη τους υπήρξε συνεργασία με το Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος". Στο δεύτερο παράρτημα αναφέρονται λίγα για τη μέθοδο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, που αποτέλεσε τον κύριο μηχανισμό ελέγχου των διατάξεων.

Abstract

Oligomeric Crystalline Materials for Organic Field Effect Transistor Applications

The aim of this work is to manufacture field effect transistors with active channels from organic materials (organic FET, OFET), their examination and comparison of their characteristics with other similar organic devices and silicon FETs.

We investigate the class of metal phthalocyanine salts (MePCs, Me=Ni or Co) and metal phthalocyanine sulfonate sodium salts (MePCS_xs, Me=Ni, Co, Cu, Zn or Al) as candidates for *p*-type channels in organic transistors. Both kinds have the advantage of chemical and thermal stability. MePCs are interesting for electronic applications such as chemical sensors and solar cells. MePCS_xs are selected because of their enhanced solubility compared to their non-sulfonated counterparts.

The comparison between the MePCs studied is based on their electric behavior depending on a) the method of deposition, b) the type of metal and c) the presence or not of pendant groups. The objective is to select the type of material and the film preparation process with the optimal performance.

Metal phthalocyanine sulfonate sodium salts, are innovative materials, which can be used to construct OFETs with much less effort. The processes are much simpler and the mobilities arising much higher. In that case, the film that serves as the semiconducting layer is prepared by spin coating at room temperature, using aqueous solutions.

MePC systems are studied for comparison with previous results. The values found by our group fall in the same range and are acceptable for the applications to which those materials address.

In the case of metal phthalocyanine sulfonate sodium salts the mobility values obtained are higher, and the operating voltages required are much lower ($V_d < 1V$ and $V_g < 10V$). The drain source conductivity increased with negative gate bias indicating typical *p*-type conductivity. OFETs with MePCS_xs as the active channel cannot be fabricated by evaporation, since the material tends to burn out before it evaporates.



Furthermore the current-voltage characteristics depend strongly upon the degree of sulfonation, which has to be controlled in order to optimise device performance. For example, in the case of NiPCS_{1.3} $\mu=1.08$ cm²/V s, $V_{th}=-0.8$ V and $I_{ON}/I_{OFF}=5\times 10^3$, whereas in the case of NiPCS_{3.3} $\mu=0.02$ cm²/V s, $V_{th}=-1.42$ V and $I_{ON}/I_{OFF}=10^3$. NiPCS_{1.3} demonstrated a transconductance value of 0.75×10^{-4} S, significantly higher than that reported in the case of hydrogenated amorphous silicon transistors ($\sim 10^{-6}$ S). The channel conductivity is 0.1 S/cm giving rise to currents in the limits of mA. The increase of sulfonation (NiPCS_{3.3}) results in inferior device performance, because the ohmic part of the I_d-V_d curve becomes more prominent while the transconductance is lower than in the NiPCS_{1.3} case, being 0.3×10^{-7} S. This situation is analogous to that of polyelectrolyte-gated OFETs. In our case the Na⁺ counterions present in the channel contribute to the device characteristics. When a negative voltage is applied to the bottom gate a part of these ions accumulate to the interface and also close to the drain electrode thus inducing electrical polarization inside the film, and eventually increasing the device capacitance. On the other hand, the PCS_x molecules are negatively charged providing favorable sites for hole transport. Both mechanisms contribute to the lowering of the operating voltages and to higher channel currents. In order to clarify this displacement of ions, I_d vs time was recorded after applying a gate voltage at $t=0$.

Δημοσιεύσεις

A. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

- G.Chaidogiannos, F.Petraki, N.Glezos, S.Kennou, S.Nešpůrek, “Low voltage operating OFETs based on solution processed metal phthalocyanines”, *Applied Physics Letters* (2007), submitted
- G.Chaidogiannos, F.Petraki, N.Glezos, S.Kennou, S.Nešpůrek, “Soluble Substituted Phthalocyanines for OFET Applications”, *Materials Science and Engineering B* (2007), submitted
- S.Nešpůrek, G.Chaidogiannos, N.Glezos, G.Wang, S.Böhm, J.Rakušan and M.Karásková, “Soluble Phthalocyanines: Perspective Materials for Electronics”, *Molecular Crystals & Liquid Crystals* **468** (2007) p. 3/[355]–21/[373]
- D.Velessiotis, V.Ioannou-Sougleridis, G.Chaidogiannos and N.Glezos, “Compound polymeric materials in molecular nanodevices: Electrical behavior of zero-dimension semiconducting inorganic molecules embedded in a polymer substrate”, *Journal of Physics: Conference Series* **10** (2005), p. 93-96
- G.Chaidogiannos, D.Velessiotis, P.Argitis, P.Koutsolelos, C.D.Diakoumakos, D.Tsamakis and N.Glezos, “Tunneling and negative resistance effects of composite materials containing polyoxometalate molecules”, *Microelectronic Engineering* **73-74** (2004), p. 746-751
- N.Glezos, D.Velessiotis, G.Chaidogiannos, P.Argitis, D.Tsamakis, X.Zianni, “Transport Properties of Polyoxometalate Containing Polymeric Materials”, *Synthetic Metals* **138** (2003), p. 267–269
- G.C.Papavassiliou, G.C.Anyfantis, B.R.Steele, A.Terzis, C.P.Raptopoulou, G.Tatakis, G.Chaidogiannos, N.Glezos, Y.Weng, H.Yoshino, and K.Murata, “Some new nickel 1,2-dichalcogenolene complexes as single-component semiconductors”, *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* **62** (2007), p. 679-684



B. ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΔΙΕΘΝΩΝ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

- G.Chaidogiannos, N.Glezos, F.Petraki, S.Kennou, S.Nešpůrek, “OFET applications based on sulfonated metal phthalocyanines”, *International Conference on Organic Electronics (2007)*, PHILIPS, Eindhoven, The Netherlands

- L.C.Palilis, A.M.Douvas, G.Chaidogiannos, M.Vasilopoulou, N.Glezos, S.Nešpůrek, P.Falaras, P.Argitis, “Hybrid polymer-inorganic solar cells based on polythiophene and phthalocyanine/polyoxometalate blends”, *3rd International Conference on Micro-Nanoelectronics, Nanotechnology & MEMs (2007)*, Athens, Greece

- D.Velessiotis, G.Chaidogiannos, N.Glezos, P.Argitis, D.Tsamakis, “Quantum effects in molecular nanodevices based on tungsten polyoxometalates“, *European Microelectronics and Packaging Symposium (2004)*, Prague

- G.C.Papavassiliou, G.C.Anyfantis, B.R.Steele, A.Terzis, C.P.Raptopoulou, G.Tatakis, G.Chaidogiannos, N.Glezos, Y.F.Weng, H.Yoshino, K.Murata, “Single-Component Nickel-1,2-Dithiolene Complexes, Candidate Semiconductors For Field-Effect Transistors”, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (2006)*, Dublin, Ireland

Γ. ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

- Γ.Χαϊδόγιαννος, Φ.Πετράκη, Ν.Γλέζος, Σ.Κέννου, S.Nešpůrek, “Εφαρμογές Υδατοδιαλυτών Φθαλοκυανινών Μετάλλων Σε Οργανικά Τρανζίστορ” *XXIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών (2007)*, Αθήνα

- Γ.Χαϊδόγιαννος, Φ.Πετράκη, Ν.Γλέζος, Σ.Κέννου, S.Nešpůrek, “Οργανικά τρανζίστορ με φθαλοκυανίνες μετάλλων”, *XXII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών (2006)*, Πάτρα

- Δ.Βελεσιώτης, Γ.Χαϊδόγιαννος, Ν.Γλέζος, Π.Αργεΐτης, Δ.Τσαμάκης, “Μοριακές νανοδιατάξεις με ενεργό συστατικό πολυοξομεταλλικό ανιόν”, *XIX Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών (2003)*, Θεσσαλονίκη

Κεφάλαιο

1

Μοριακά Υλικά Στη Μικροηλεκτρονική

1.1.	Εισαγωγή	8
1.2.	Μοριακές διατάξεις	9
1.2.1.	Εισαγωγή	9
1.2.2.	Διατάξεις τύπου OFET	11
1.2.3.	Συζευγμένα Συστήματα	15
	• Τα συζευγμένα συστήματα στα OFET	18
	○ συστήματα <i>p</i> -τύπου	19
	○ πολυμερικά συστήματα	20
	○ συστήματα <i>n</i> -τύπου	22
1.3.	Οι υπό εξέταση οργανικές ενώσεις	24
1.3.1.	Φθαλοκυανίνες Μετάλλων (MePCs)	24
	• Ιστορική αναδρομή	24
	• Επισκόπηση	25
	• Σύνθεση	26
	• Δομή	26
	• Ιδιότητες	35
	• Μόρια υπό μελέτη	37
1.3.2.	Ολιγο φαινυλενοβινυλένια (OPVs)	38



1.1. Εισαγωγή

Καθώς ο σκοπός της διδακτορικής αυτής διατριβής είναι να εξεταστούν ορισμένες ομάδες οργανικών ενώσεων με απώτερο στόχο τη χρήση τους ως ενεργά στοιχεία μικροηλεκτρονικών διατάξεων, θα επιχειρηθεί πρώτα μία γενική επισκόπηση των εφαρμογών των μοριακών υλικών στη Μικροηλεκτρονική και ειδικότερα των συζυγών συστημάτων, τα οποία αναμένεται να έχουν εφαρμογές σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Στις εφαρμογές αυτές υπάρχει δυσκολία χρήσης της συμβατικής τεχνολογίας πυριτίου. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στις εφαρμογές των οργανικών τρανζίστορ (OFET), που αποτελούν και την πλέον εμπορική εφαρμογή.

Θα ακολουθήσει μία περιγραφή των οργανικών ενώσεων που εξετάζονται, δηλαδή των φθαλοκυανινών μετάλλων (metal phthalocyanines, MePCs) και των ολιγοφαινυλενοβινυλενίων (oligophenylenevinylenes, OPVs). Χάρη στη δομή τους βρίσκουν εφαρμογές στην Αναλυτική Χημεία και τελευταία στη Μικροηλεκτρονική.



1.2. Μοριακές διατάξεις

1.2.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία σαράντα χρόνια, οι δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών έχουν αυξηθεί ραγδαία, καθώς η λειτουργική τους μονάδα, το τρανζίστορ, έχει μειώσει τις διαστάσεις του. Παρ' όλα αυτά, οι νόμοι της κβαντικής μηχανικής και οι περιορισμοί που τίθενται από τις τεχνικές κατασκευής μπορεί να σταθούν εμπόδιο στην περαιτέρω μείωση του μεγέθους των συμβατικών τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field effect transistors, FET) του σήμερα. Εικάζεται, μάλιστα, πως στα προσεχή χρόνια, καθώς η κρίσιμη διάσταση της πύλης (gate) των μαζικά παραγόμενων τρανζίστορ θα μειώνεται συνεχώς (ήδη η Intel έχει ανακοινώσει πύλη 30nm), το κόστος παραγωγής των διατάξεων θα αυξάνεται σημαντικά. Μπορεί, ακόμη, να μην λειτουργούν αποτελεσματικά σε εξαιρετικά μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένα κυκλώματα (ultra large scale of integration) [1].

Για να συνεχισθεί αυτή η σμίκρυνση των κυκλωμάτων σε νανομετρικές διαστάσεις, ακόμα και σε μοριακό επίπεδο, ερευνούνται πολλές εναλλακτικές λύσεις. Δύο είναι οι μεγάλες κατηγορίες στις οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν:

- Διατάξεις στερεάς κατάστασης κβαντικών φαινομένων (solid-state quantum-effect devices) και μονοηλεκτρονιακές διατάξεις (single-electron devices).
- Μοριακές ηλεκτρονικές διατάξεις (molecular electronic devices).

Οι κβαντικές και οι μονοηλεκτρονιακές διατάξεις στερεάς κατάστασης είναι η προσέγγιση των περισσότερων ερευνητικών ομάδων. Με βάση τους ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται στα τρανζίστορ, ορισμένες από τις διατάξεις αυτές έχουν ήδη βρει καινοτόμες εμπορικές εφαρμογές [1 – 3].

Η χρήση μοριακών υλικών για την κατασκευή διατάξεων είναι μία σχετικά νέα προσέγγιση στο πρόβλημα, η οποία θα μπορούσε να αλλάξει τις αρχές λειτουργίας και τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρονικές συσκευές. Η ριζική αλλαγή έρχεται πρώτιστα από το γεγονός πως τα μόρια έχουν εκ φύσεως νανομετρικές διαστάσεις. Σε αντιδιαστολή με τις νανοδομές, τα μόρια μπορούν να παραχθούν πανομοιότυπα, με μειωμένο κόστος και εύκολα, καθώς θα χρειαστούν τρισεκατομμύρια σε επίπεδο βιομηχανικής παραγωγής εξαιρετικά μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Επίσης, οι ασθενείς διαμοριακοί δεσμοί των οργανικών υλικών στη στερεά κατάσταση τους προσδίδουν ιδιότητες ημιαγωγών και



μονωτών μαζί, ενώ πολλοί από τους οργανικούς ημιαγωγούς είναι φωτοαγωγιμοί στην περιοχή του ορατού φωτός.

Παρά την αισιόδοξη πρόβλεψη για εφαρμογές, η μικρή ευκινησία των φορέων σε όλα τα μοριακά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για διατάξεις συγκριτικά με το πυρίτιο είναι σοβαρό εμπόδιο.

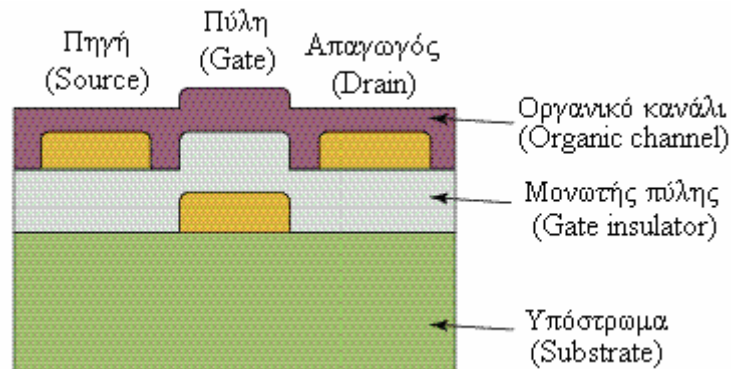
Τα ημιαγωγιμα υλικά που βασίζονται σε οργανικά μόρια και σε πολυμερή είναι στο επίκεντρο έντονης έρευνας ήδη 50 έτη [4, 5]. Οι δομές αυτές έχουν το κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα των π-συζευγμένων δεσμών, προκαλώντας πλήρη και κενά π-τροχιακά που επηρεάζουν πολύ τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τους ανόργανους ημιαγωγούς, η δομή στερεάς κατάστασης των υλικών αυτών είναι βασισμένη σε αδύναμες αλληλεπιδράσεις, κυρίως αλληλεπιδράσεις van der Waals και διπόλου - διπόλου, μεταξύ των γειτονικών μορίων ή πολυμερικών αλυσίδων προσδίδοντας αγωγιμες ιδιότητες στους μονωτές.

Οι αρχικές μελέτες για τα οργανικά υλικά αντιμετώπισαν τα θεμελιώδη ζητήματα των ημιαγωγικών ιδιοτήτων και των μεγάλων δυνατοτήτων που παρουσιάζονταν από τη νέα γενεά διατάξεων. Εντούτοις, διερευνούνταν μόνο υπάρχοντα υλικά και δεν χρησιμοποιούταν η συνθετική χημεία μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '80 [6]. Η οργανική χημεία προσφέρει εργαλεία για αλλαγή των ιδιοτήτων των υλικών μέσω τροποποιήσεων των μορίων, ανοίγοντας νέες δυνατότητες για κατασκευή καινοτόμων διατάξεων. Αυτή τη στιγμή, έχουν ανακαλυφθεί διάφορες κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών, οι οποίες είναι βασισμένες στην αρχή των π-συζευγμένων δεσμών. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν παραγάγει μια μεγάλη και άκρως ενδιαφέρουσα βάση συστημάτων που έχουν επιτρέψει στην επιστημονική κοινότητα να βγάλει σημαντικά συμπεράσματα για τη μοριακή δομή, τη δομική οργάνωση της στερεάς κατάστασης, τη μορφολογία των υμενίων και την επίδρασή τους στις ηλεκτρικές ιδιότητες [6].

1.2.2. Διατάξεις τύπου OFET

Για περισσότερο από μία δεκαετία, τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (organic field-effect transistors, OFET), τα οποία βασίζονται σε συζευγμένα (conjugated) πολυμερή, σε ολιγομερή και άλλα μόρια, θεωρούνται σαν μία βιώσιμη λύση συγκρινόμενα με τα πιο παραδοσιακά και περισσότερο χρησιμοποιούμενα τρανζίστορ (FET), τα οποία στηρίζονται στα ανόργανα υλικά. Ιδιαίτερα στην περίπτωση που το χρησιμοποιούμενο οργανικό φιλμ είναι λεπτό, είναι γνωστά ως οργανικά τρανζίστορ λεπτού φιλμ (thin-film transistors, OTFT).

Τα οργανικά τρανζίστορ μπορούν να περιλαμβάνουν ένα μοριακό ή πολυμερικό κανάλι που συνδέεται με τις επαφές απαγωγού και πηγής, ενώ ο μονωτής της πύλης μπορεί να είναι οργανικός ή ανόργανος (σχήμα 1.1) [2].



Σχήμα 1.1: Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτού φιλμ.

Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής ευκινησίας των ημιαγωγικών οργανικών στρωμάτων, τα OFET δεν μπορούν να συναγωνιστούν την απόδοση των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου που βασίζονται σε μονοκρυσταλλικούς ανόργανους ημιαγωγούς, όπως τα Si και Ge, τα οποία έχουν ευκινησίες φορέων φορτίων (μ) περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες. Οι σημαντικότερες παράμετροι χαρακτηρισμού ενός FET είναι η ευκινησία του και ο λόγος ρεύματος ON/OFF. Η ευκινησία εκφράζει τη μέση ταχύτητα των φορτίων λόγω επιβολής εξωτερικής τάσης και ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$u_d = \mu \cdot E \quad (1.1)$$

όπου:

u_d : η μέση ταχύτητα ολίσθησης των φορέων (σταθερή για μικρά πεδία)

E : το ηλεκτρικό πεδίο.



Η συχνότητα ON/OFF είναι ο ρυθμός μεταξύ πηγής και απαγωγού του FET μεταξύ των ON και OFF καταστάσεων. Αμφότερες οι παράμετροι εξαρτώνται ισχυρά από την τάση που εφαρμόζεται στην πύλη. Στις διατάξεις υγρών κρυστάλλων, για παράδειγμα, χρειάζεται ευκινησία μεγαλύτερη του $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και συχνότητα ON/OFF μεγαλύτερη του $10^6:1$.

Οι περιορισμοί στην απόδοση των OFET, λοιπόν, τίθενται κυρίως από τις χαμηλές ευκινησίες των ηλεκτρονίων ή των οπών στα υλικά του καναλιού. Εξαιτίας μοριακών ταλαντώσεων και μεγάλων ενδομοριακών αποστάσεων (περίπου $0,35\text{nm}$), η αγωγιμότητα στα οργανικά φιλμ μικρών μορίων καθορίζεται από το ρυθμό μεταπήδησης των ηλεκτρονίων ή οπών μεταξύ των οργανικών μορίων στο κανάλι. Επίσης, η ευκινησία φορέων στα οργανικά φιλμ ημιαγωγών περιορίζεται από την αγωγιμότητα με άλματα φορτίου από ένα κέντρο φορτίου σε άλλο (hopping) σε περιοχές του υλικού με μεγάλη αταξία, όπως τα περατωτικά όρια των κρυστάλλων. Σημαντικό ρόλο στη λειτουργία τους παίζουν ακόμη οι ιδιότητες δύο ειδών διεπαφής: οι διεπαφές μεταξύ των ημιαγωγών και των ηλεκτροδίων, όπου η έγχυση φορέων γίνεται από τα ηλεκτρόδια στους ημιαγωγούς και οι διεπαφές μεταξύ των ημιαγωγών και των μονωτών, όπου η μεταφορά φορέων πραγματοποιείται στο στρώμα των ημιαγωγών. Οι ιδιότητες των διεπαφών αυτών καθορίζουν την απόδοση των διατάξεων. Ειδικότερα, ο έλεγχος της μοριακής δομής και η μορφολογία του οργανικού ημιαγωγού στη διεπαφή ημιαγωγού-μονωτή, δηλαδή της περιοχής όπου πραγματοποιείται η μεταφορά φορέων, είναι κρίσιμη για την ενίσχυση της απόδοσης OFETs, αφού η απόδοση των διατάξεων είναι ευαίσθητη στα χαρακτηριστικά των μονωτικών επιφανειών [7].

Υπολογίζεται, λοιπόν, πως η ευκινησία δεν θα ξεπεράσει κατά πολύ την τιμή του άμορφου πυριτίου [8]. Τα πολυμερή είναι ακόμη πιο αραιά διατεταγμένα, οπότε το όριο στην ευκινησία είναι ακόμη μικρότερο, κατά δύο τάξεις μεγέθους περίπου.

Συνεπώς, τα OFET δεν ενδείκνυνται για εφαρμογές που απαιτούν πολύ υψηλές ταχύτητες μεταγωγής (switching speeds). Πάντως, ο τρόπος και οι επιδόσεις των OFET δείχνουν πως μπορούν να φανούν ανταγωνιστικά για τις ήδη υπάρχουσες ή και νέες εφαρμογές των τρανζίστορ πυριτίου που απαιτούν μεγάλη επιφάνεια κάλυψης, ευκαμψία, κατασκευή σε χαμηλές θερμοκρασίες και, κυρίως, χαμηλό κόστος. Η επεξεργασία των υλικών αυτών μπορεί να γίνει σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος (κάτω των 120°C) με λίγο ή καθόλου κενό, ενώ τα ανόργανα ημιαγωγιμα υλικά προϋποθέτουν υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 900°C)



και υψηλό κενό. Αυτές οι εφαρμογές περιλαμβάνουν διατάξεις μεταγωγής (switching devices) για επίπεδες οθόνες (flat-panel displays, FPD) βασισμένων είτε σε εικονοστοιχεία (pixels) υγρών κρυστάλλων (liquid crystal displays, LCD) ή σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (organic light-emitting diodes, OLED). Προς το παρόν, το υδρογονωμένο άμορφο πυρίτιο (a-Si:H) είναι το σε πιο ευρεία κλίμακα χρησιμοποιούμενο στρώμα στα TFT υποστρώματα (backplanes) των LCD. Για OLED καλύτερων επιδόσεων χρειάζεται η υψηλότερη απόδοση των TFT πολυκρυσταλλικού πυριτίου, αλλά το πεδίο αυτό βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της ανάπτυξης [9 - 13].

Οι λόγοι που μία νέα, σε ερευνητικό ακόμα στάδιο, τεχνολογία, όπως τα OFET, μπορεί να συναγωνιστεί ή και να αντικαταστήσει την ήδη υπάρχουσα, διαδεδομένη τεχνολογία είναι οι εξής:

- Υπερβαίνει τις επιδόσεις της κατεστημένης τεχνολογίας.
- Κάνει δυνατή μία εφαρμογή που δεν ήταν εφικτή με την διαδεδομένη τεχνολογία, εκμεταλλευόμενη ένα ή περισσότερα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των OFET. Για παράδειγμα, μια εύκαμπτη FPD κατασκευασμένη σε πλαστικό υπόστρωμα. Εξαιτίας της μεγάλης θερμοκρασίας κατά την απόθεση a-Si:H (360°C) στα a-Si:H FET, δεν είναι δυνατή η κατασκευή LCD σε πλαστικό υπόστρωμα. Για τα OFET μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν θερμοκρασία δωματίου, κάνοντάς τα συμβατά με διαφανή πλαστικά. Στην περίπτωση αυτή, η νέα τεχνολογία συμπληρώνει την ήδη υπάρχουσα.
- Μειώνει κατά πολύ το κόστος παραγωγής των FET, αν αυτά παράγονται από οργανικά, χωρίς να μειώνει τις επιδόσεις.
- Αν και η διάρκεια ζωής των διατάξεων είναι μικρότερη και ίσως μερικά χαρακτηριστικά είναι υποδεέστερα, μπορεί να προτιμηθούν επειδή είναι πιο αναλώσιμες και αντικαθίστανται πιο εύκολα.

Για να καταστεί η απόδοση των οργανικών ημιαγωγών αποδεκτή, θα πρέπει να ικανοποιούν ορισμένα γενικά κριτήρια που αφορούν στην έγχυση και τα χαρακτηριστικά των φορέων [6]. Ειδικότερα:



- Τα υψηλότερα κατειλημμένα, καθώς και τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (HOMO/LUMO) των μεμονωμένων μορίων (που διαταράσσονται κατά την τοποθέτησή τους σε ένα κρυσταλλικό στερεό) πρέπει να είναι σε επίπεδα όπου οι σπές ή τα ηλεκτρόνια να μπορούν να μεταβούν σε προσιτά εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία.
- Η κρυσταλλική δομή του υλικού πρέπει να παρέχει ικανοποιητική επικάλυψη των συνοριακών τροχιακών, ώστε να επιτρέπει αποδοτική μεταπήδηση φορτίων μεταξύ γειτονικών μορίων.
- Το στερεό πρέπει να είναι όσο το δυνατό καθαρότερο, δεδομένου ότι οι ακαθαρσίες ενεργούν ως παγίδες φορτίων.
- Τα μόρια είναι ευκαίιο να προσανατολίζονται με τους μακρείς άξονες περίπου παράλληλα στο υπόστρωμα FET, δεδομένου ότι η αποδοτικότερη μεταφορά φορέων εμφανίζεται κατά μήκος της κατεύθυνσης της διαμοριακής συσσώρευσης π-π.
- Οι κρυσταλλικές περιοχές του ημιαγωγού πρέπει να καλύπτουν την περιοχή μεταξύ των επαφών της πηγής και της απαγωγού ομοιόμορφα, ως εκ τούτου το υμένιο πρέπει να κατέχει μια μορφολογία όμοια με μονοκρυστάλλου.

Σημαντικές βελτιώσεις μπορούν να συμβούν αν οι οργανικοί ημιαγωγοί προέρχονται από εμβάπτιση σε διαλύματα, μια και οι τιμές της ευκινησίας που προκύπτουν είναι σχετικά συγκρίσιμες με τα OFET που εναποτέθηκαν με κενό (για το πεντακένιο μόνο μία τάξη μεγέθους μικρότερη). Γενικά, έχει αναπτυχθεί τον τελευταίο καιρό ένα πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα κατασκευής ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και οθονών με διάφορες μεθόδους εκτύπωσης, όπως εκτύπωση επί της οθόνης (screen-printing), εκτύπωση ψεκασμού (ink-jet printing) και εκτύπωση μικροεπαφών (microcontact printing). Για τις μεθόδους αυτές, τα οργανικά ημιαγωγιμα υλικά προσφέρουν πληθώρα πλεονεκτημάτων έναντι της συμβατικής τεχνολογίας. Αυτός είναι ένας ακόμη λόγος που ωθεί στην έρευνά τους. Τα οργανικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν με εύκολες μεθόδους, όπως επικάλυψη με περιστροφή (spin-coating), εκτύπωση, εξάχνωση κ.ά.



Η πρόοδος που έχει σημειωθεί στις επιδόσεις των OFET κατά την τελευταία δεκαετία είναι τεράστια. Έχει φτάσει, μάλιστα, η στιγμή που μία πρώτη εφαρμογή είναι κοντά. Από τους οργανικούς ημιαγωγούς, το πεντακένιο που έχει εναποτεθεί με εξάχνωση σε κενό αποτελεί την οργανική ένωση που υπόσχεται τα περισσότερα, εξαιτίας της πολύ καλά οργανωμένης δομής του, όπως αυτή προκύπτει χάρη στον πλήρη έλεγχο της μεθόδου εναπόθεσης.

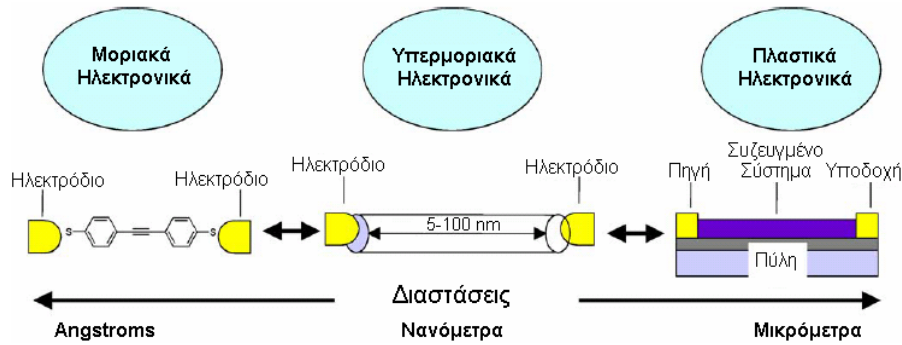
Τα OFET μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν σε υποστρώματα για επίπεδες οθόνες “ηλεκτρονικού χαρτιού” που βασίζονται σε εικονοστοιχεία που συγκεντρώνουν ηλεκτροφορητικές μικροκάψουλες μελάνης. Άλλες χρήσεις των OFET είναι είτε έξυπνες κάρτες ή ετικέτες ηλεκτρονικής αναγνώρισης, δηλαδή εφαρμογές που δεν απαιτούν υψηλές ταχύτητες μεταγωγής.

Καθώς, μάλιστα, αυξάνεται η ανάγκη για πολύ χαμηλού κόστους (αλλά όχι πάντα υψηλής απόδοσης) κυκλώματα, είναι πιθανό μεσοπρόθεσμα η επιφάνεια που θα καλύπτουν τα οργανικά κυκλώματα να ξεπερνά αυτή των κυκλωμάτων πυριτίου, αν και τα τρανζίστορ πυριτίου θα ξεπερνούν σε εξαιρετικό βαθμό τον αριθμό και την απόδοση των οργανικών.

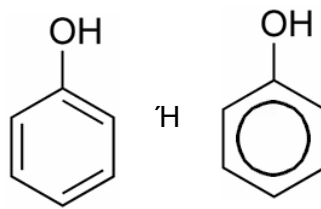
1.2.3. Συζευγμένα Συστήματα (Conjugated Systems)

Ένα χημικά συζευγμένο σύστημα είναι ένα σύστημα ατόμων που συνδέονται ομοιοπολικώς με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς (π.χ. $C=C-C=C-C$) σε ένα μόριο μιας οργανικής ένωσης. Διευκολύνεται έτσι η μεταφορά ηλεκτρονίων διότι αυξάνεται η σταθερότητα, κυρίως των εξωτερικών μοριακών τροχιακών [14].

Η σύζευξη των δεσμών δημιουργεί μία περιοχή όπου τα ηλεκτρόνια των διπλών δεσμών δεν ανήκουν σε ένα συγκεκριμένο δεσμό ή άτομο, αλλά μάλλον σε μία ομάδα ή στο μόριο. Ένα παράδειγμα είναι η φαινόλη (C_6H_5OH , βενζόλιο με ομάδα υδροξυλίου), η οποία έχει ένα σύστημα έξι ηλεκτρονίων επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου, καθώς επίσης και γύρω από την ομάδα υδροξυλίου. Διαγραμματικά έχει εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς, σχήμα 1.3.

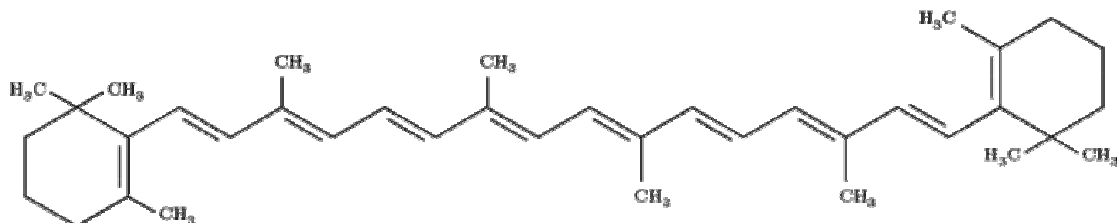


Σχήμα 1.2: Η κλίμακα μήκους μεταξύ της μοριακής ηλεκτρονικής, όπου μελετάται ένα μεμονωμένο μόριο και της πλαστικής ηλεκτρονικής, η οποία στηρίζεται στις ιδιότητες της μάζας των π-συζευγμένων συστημάτων.



Σχήμα 1.3: Χημική δομή της φαινόλης

Τα συζευγμένα συστήματα έχουν συχνά μοναδικές ιδιότητες, όπως η μακριά συζευγμένη αλυσίδα υδρογονανθράκων του β-καροτενίου με συνέπεια το ισχυρό χρώμα (σχήμα 1.4). Αυτό συμβαίνει επειδή φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας μπορούν να διεγείρουν τους δεσμούς με ελαφρώς χαμηλότερη ενθαλπία ενεργοποίησης, επιτρέποντας στα φωτόνια στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος να απορροφηθούν. Το χρώμα καθορίζεται από το μήκος του συζευγμένου συστήματος, δεδομένου ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να διανύσει ολόκληρο το μήκος της αλυσίδας. Οι κβαντικές καταστάσεις καθορίζονται κατά τη διάσταση L όπου $E=hf \sim 1/L^2$ (E =ενέργεια, h =σταθερά του Planck, f =συχνότητα), οπότε η συχνότητα, επομένως και το χρώμα, του εκπεμπόμενου φωτός είναι ανάλογα προς $1/L^2$. Αυτή η απορρόφηση του φωτός σημαίνει πως τα συζευγμένα συστήματα αναλύονται συνήθως με χρήση φασματοσκοπίας UV/VIS.



Σχήμα 1.4: Χημική δομή του β-καροτενίου με δέκα συζευγμένους διπλούς δεσμούς.

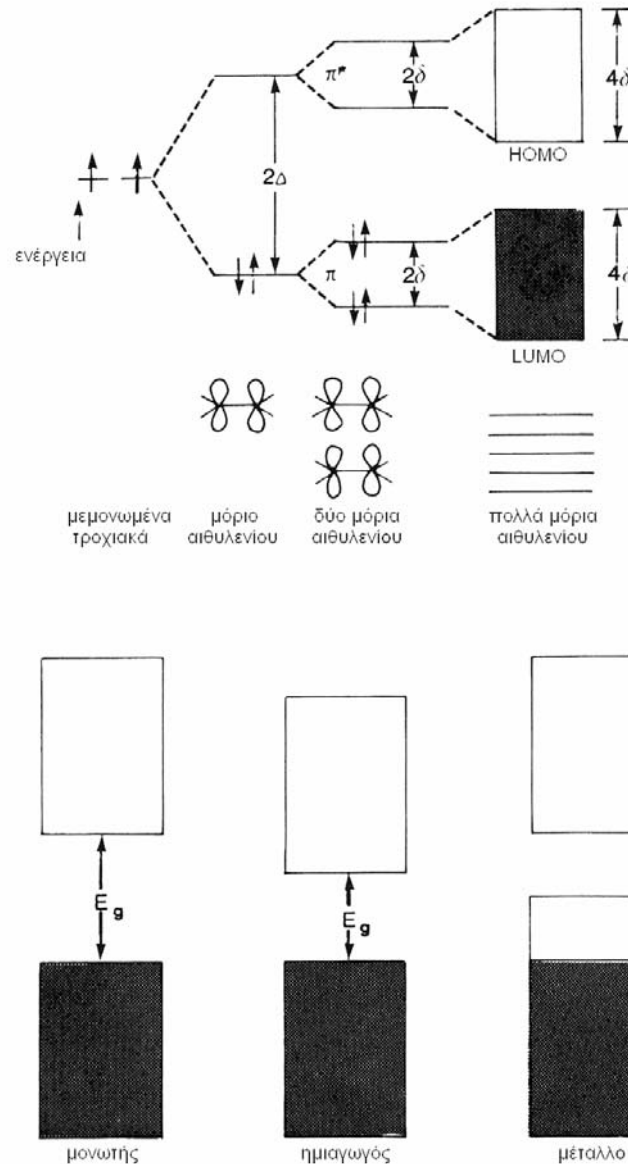


Τα συζευγμένα συστήματα είναι συχνά παρόντα σε χρωμοφόρες, δηλαδή στα μέρη ενός μορίου που απορροφούν το φως, αναγκάζοντας μια ένωση να είναι έγχρωμη. Τέτοιες χρωμοφόρες απαντώνται συχνά σε διάφορες οργανικές ενώσεις και μερικές φορές σε πολυμερή τα οποία είναι έγχρωμα ή φθορίζουν. Προκαλούνται συνήθως από τα συζευγμένα συστήματα δακτυλίων με δεσμούς όπως C=O και N=N μαζί με τους συζευγμένους C-C δεσμούς.

Η πιο ενδιαφέρουσα εφαρμογή των συζευγμένων συστημάτων είναι η δυνατότητα να παρουσιάσουν αγωγιμότητα χάρη στον εκτεταμένο απεντοπισμό κατά μήκος της αλυσίδας. Ιδιαίτερως τα συζευγμένα πολυμερή μπορούν να παρουσιάσουν υψηλή αγωγιμότητα [15]. Το ίδιο συμβαίνει και στα ολιγομερή. Λόγω του ομοιοπολικού δεσμού, οι αλυσίδες υπόκεινται σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Η αγωγιμότητα που παρατηρείται μακροσκοπικά προκαλείται από κίνηση ηλεκτρονίων τόσο κατά μήκος της αλυσίδας, όσο και από αλυσίδα σε αλυσίδα.

Η Θεωρία Ζωνών (Band Transport Theory) δεν ισχύει στους οργανικούς ημιαγωγούς όπου υπάρχει αταξία στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η μεταφορά φορέων πραγματοποιείται με μεταπήδηση (hopping) μεταξύ των εντοπισμένων καταστάσεων [16]. Η μεταπήδηση βοηθάται από φωνόνια και η ευκινησία αυξάνεται με τη θερμοκρασία, αν και γενικά παραμένει πολύ χαμηλή ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Σε θερμοκρασία δωματίου το όριο μεταξύ της μεταφοράς μέσω ζωνών και της μεταπήδησης καθορίζεται περίπου στο $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Το μοντέλο που ακολουθείται ονομάζεται Θεωρία Ομοιάζουσα με τη Θεωρία Ζωνών (Band-like Transport Theory, σχήμα 1.5) και είναι ο μηχανισμός που δεσπάζει στα φαινόμενα μεταφοράς κατά μήκος της κατεύθυνσης του κρυστάλλου με π - π^* τροχιακή επικάλυψη.



Σχήμα 1.5: Οι αρχές της θεωρίας ζωνών. Οι σκούρες περιοχές αντιστοιχούν σε ζώνες γεμάτες ηλεκτρόνια και οι άσπρες σε ζώνες διαθέσιμες για αγωγιμότητα.

• Τα συζευγμένα συστήματα στα OFET


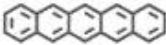
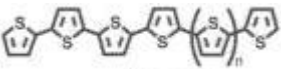
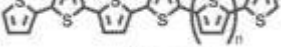
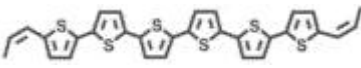
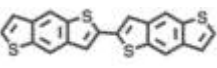
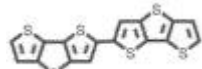
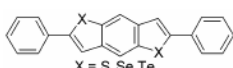
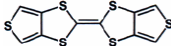
Ως το έτος 2000, η μέγιστη τιμή ευκινησίας για κανάλι οργανικού τρανζίστορ που είχε αναφερθεί ήταν αυτή του πεντακενίου, όντας σχεδόν $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [3, 17]. Δεν προβλεπόταν, μάλιστα, να ξεπεράσει το $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [8]. Η τιμή αυτή, όμως, είναι συγκρίσιμη με αυτή του άμορφου πυριτίου, οπότε η έρευνα συνεχιζόταν για να καλυφθούν εφαρμογές που απαιτούσαν χαμηλές ταχύτητες μεταγωγής. Η εικόνα αυτή πλέον έχει αναθεωρηθεί [6], καθώς οι τιμές ευκινησίας που αναφέρονται βελτιώνονται συνεχώς.



Η στρατηγική που πρέπει να ακολουθείται, όσον αφορά τα μόρια, προκειμένου να βελτιώνεται η απόδοση των FET είναι η εξής [18]: Είναι προτιμητέο να γίνεται χρήση άκαμπτων, ραβδοειδών μορίων, όπως τα ολιγομερή θειοφαίνια (thiophenes), με εκτεταμένη π -σύζευξη κατά μήκος του μεγάλου άξονα του μορίου, και μικρές διαμοριακές αποστάσεις κατά μήκος τουλάχιστον ενός από τους μικρούς μοριακούς άξονες (π -stacking), ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή ευκινησία φορέων. Επιπλέον, ένας υψηλός βαθμός αυτό-οργάνωσης των φιλμ βοηθάει πολύ.

ο **συστήματα p -τύπου**

Στον πίνακα 1.1 απεικονίζονται οι μοριακοί τύποι ορισμένων μοριακών ημιαγωγών p -τύπου που έχουν αναφερθεί, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές ευκινησίας και λόγου ρεύματος ON/OFF.

Ημιαγωγός	Ευκινησία ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Λόγος ION/OFF	Αναφορά
 Ρουμππρένιο	1,5 – 20	1,5 – 20	[19]
 Πεντακένιο	1,5	10^8	[20-22]
 n=1 εξαθειοφαίνιο	0,002		[18]
 n=3 οκταθειοφαίνιο	0,33		[23]
 6, 6'-δι(2-προπενυλο) πενταθειοφαίνιο	0,03 – 0,05	10^5	[24]
 2-2'-δι-βενζοδιθειοφαίνιο	0,04		[25]
 2,2'-δι[διθειενο[3,2-b-2',3'-d]θειοφαίνιο]	0,05	10^8	[26]
 2,6-διφαινουλοβενζο χαλκογενοφαίνια X = S, Se, Te	0,09	10^5	[27-28]
 διθειοφαινοτετρα-θειοφουλβαλένιο	1,4	10^5	[29]

Πίνακας 1.1: Μοριακοί τύποι ορισμένων μοριακών ημιαγωγών p -τύπου με τις υψηλότερες τιμές ευκινησιών που αναφέρθηκαν για OFET τα τελευταία χρόνια και οι αντίστοιχες τιμές ευκινησίας και λόγου ION/OFF.



Το πλέον μελετημένο μόριο μέχρι στιγμής για τέτοιου είδους εφαρμογές είναι το πεντακένιο (pentacene), το οποίο είναι εμπορικά διαθέσιμο και παρουσιάζει υψηλή ευκινησία οπών (ως $1,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) για πολυκρυσταλλικό φιλμ. Ο λόγος ION/OFF είναι μεγαλύτερος του 10^8 και το V_{th} σχεδόν μηδενικό [3, 16, 20]. Τον τελευταίο καιρό έχει αυξηθεί πολύ το ενδιαφέρον για το ρουμπρένιο (rubrene) [19, 30-32].

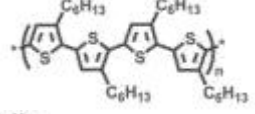
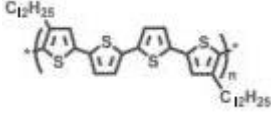
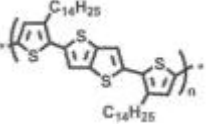
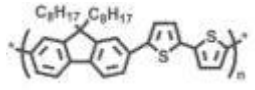
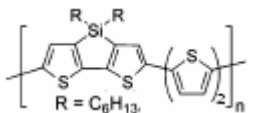
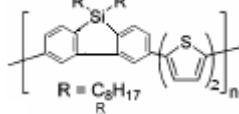
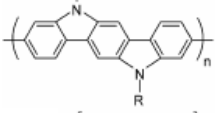
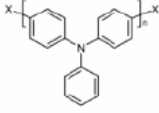
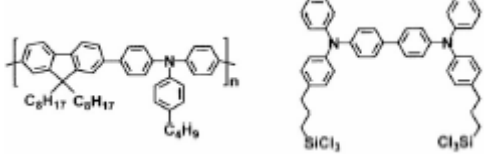
Επίσης, πολλή έρευνα πραγματοποιείται γύρω από τις ιδιότητες των φθαλοκυανινών μετάλλων, με τις ιδιότητές τους να μελετώνται ήδη από το 1970 [33] και το 1988 [34]. Ένα κοινό παράγωγο, η φθαλοκυανίνη χαλκού (CuPC), παρουσιάζει $\mu \sim 0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ λόγο ρεύματος $\text{ON}/\text{OFF} > 10^5$ [35]. Ένα θεαματικό παράδειγμα CuPC σε συνδυασμό με πεντακένιο και το *n*-τύπου N,N'-δι(προποξυεθυλ)περιλεν-3,4,9,10-τετρακαρβοξυλικό διιμίδιο (N,N'-di(propoxyethyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide, PTCDI) είναι σε σχέση με το τεχνητό δέρμα [36]. Προσφάτως, OFETs βασισμένα σε σύνθετα δείγματα CuPC και NiPC [37], ή δισ(φθαλοκυανίνες) σπάνιων γαιών Lu και Tm [38] χαρακτηρίζονται από τιμή ευκινησίας $\mu \sim 0,05 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Τέλος, έχει αναφερθεί πως νανοράβδοι (nanorods) CuPC παρουσιάζουν $\mu \sim 0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και λόγο ρεύματος $\text{ON}/\text{OFF} \sim 100$ [39].

ο πολυμερικά συστήματα

Ο πίνακας 1.2 παρουσιάζει τους μοριακούς τύπους ορισμένων πολυμερικών *p*-τύπου ημιαγωγών, καθώς και τις κύριες παραμέτρους απόδοσης των FET τους.

Τα πολυθειοφαίνια είναι η πλέον μελετημένη οικογένεια πολυμερών για ημιαγωγίμες και οπτικές εφαρμογές [49] χάρη στις καλές διαλυτότητα και δυνατότητα επεξεργασίας που παρουσιάζουν. Μία άλλη οικογένεια των ευδιάλυτων πολυμερών σωμάτων για FET είναι βασισμένη στο δαχτυλίδι φθορίου (fluorine ring), με το πολυ[9,9-διοκτυλοφθορο-διθειοφαίνιο] να είναι το πιο συχνά μελετούμενο, δίνοντας ευκινησία της τάξης του $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και λόγο ρεύματος ON/OFF περίπου 10^5 [44].



Ημιαγωγός	Ευκινησία ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Λόγος ION/OFF	Αναφορά	
	πολυ[3-εξυλο- θειοφαίνιο]	$10^{-5} - 0,1$	$10^2 - 10^6$	[40-41]
	πολυ[δωδεκυλο- θειοφαίνιο]	0,14	10^7	[42]
	πολυ[δεκατετραενυλο- θειοφαίνιο]	0,6 - 0,7	10^7	[43]
	πολυ[9,9- διοκτυλοφθορο- διθειοφαίνιο]	$10^{-5} - 0,02$	$10^2 - 10^6$	[44]
	συμπολυμερές σιλοαρενίου - θειοφαινίου	0,06	10^5	[45]
	συμπολυμερές σιλοαρενίου - θειοφαινίου	0,006	10^6	[45]
	πολυ(ινδολο[3,2- b]καρβαζολο-3,9- δύλιο)	$10^{-5} - 0,02$	$10^2 - 10^5$	[46]
	πολυ(τριαρυλαμίνη)	$10^{-5} - 0,01$	$10^3 - 10^5$	[47]
	μείγμα πολυ[9,9-διοκτυλ-φλουορενίου-co-N-(4- βουτυλοφαινυλο)-διφαινυλαμίνης] και 4,4'-δι[(p-τριχλωρο-σιλοπρωτυλοφαινυλο) φαινυλαμινο]διφαινίου	0,0003	10^4	[48]

Πίνακας 1.2: Μοριακοί τύποι ορισμένων πολυμερικών *p*-τύπου ημιαγωγών και οι αντίστοιχες τιμές ευκινησίας και λόγου ρεύματος ON/OFF των διατάξεων όπου χρησιμοποιούνται.



ο **συστήματα *n*-τύπου**

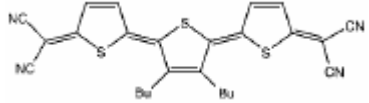

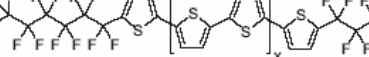


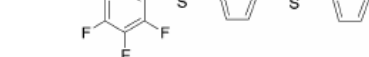
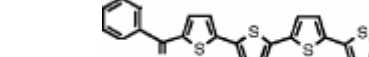
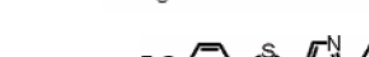
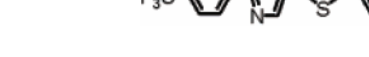
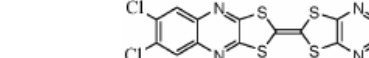
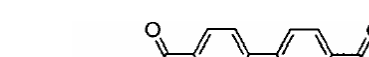
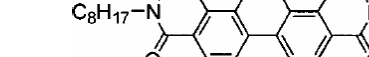
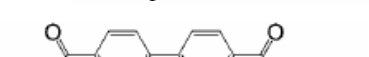
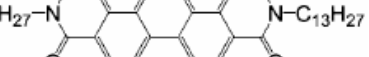

Η αναζήτηση υψηλής αποδόσεως, αλλά και περιβαλλοντικώς σταθερών *n*-τύπου υλικών ήταν πάντα ένας δύσκολος στόχος. Παρά τα πιο πρόσφατα εντυπωσιακά αποτελέσματα (πίνακας 1.3), τα υλικά αυτά είναι, έναντι των *p*-τύπου, μακράν λιγότερο αναπτυγμένα. Εντούτοις, οι *n*-τύπου οργανικοί ημιαγωγοί είναι απαραίτητοι για την κατασκευή οργανικών CMOS κυκλωμάτων. Υπάρχουν δύο γενικές στρατηγικές για να επιτευχθεί αποδοτική αγωγιμότητα ηλεκτρονίων στα FET [6]. Η πρώτη, βασισμένη στη λογική της οργανικής χημείας, αποσκοπεί στη μείωση των συνοριακών μοριακών τροχιακών ενεργειών των μορίων, αντικαθιστώντας με ισχυρούς υποκαταστάτες που απορροφούν ηλεκτρόνια, έτσι ώστε να επικρατεί η έγχυση ηλεκτρονίων. Η δεύτερη και πιο πρόσφατη στρατηγική προτείνει την αλλαγή των ιδιοτήτων της μονωτικής διεπιφάνειας, για τον περιορισμό των σημείων παγίδευσης ηλεκτρονίων. Ακολουθώντας την προσέγγιση αυτή, έχει παρατηρηθεί μεταφορά ηλεκτρονίων για πολλούς πολυμερικούς ημιαγωγούς, οι οποίοι προηγουμένως θεωρούνταν αποκλειστικά *p*-τύπου, καθώς επίσης και μια ισχυρή αύξηση στις τιμές ευκινησίας ηλεκτρονίων των γνωστών *n*-τύπου υλικών.

Πολλοί *n*-τύπου ημιαγωγοί είναι βασισμένοι στα ολιγοθειοφαίνια (oligothiophenes) στα οποία τα μοριακά ενεργειακά επίπεδα έχουν συντονιστεί υποκαθιστώντας με κυανομάδες, υπερφθοροαλκύλια ή υπερφθοροαρύλια και αλκυλοκαρβονύλια ή αρυλοκαρβονύλια [6].

Τα φουλλερένια (fullerenes) (C_{60}) διαμορφώνουν ισοτροπικά στερεά και τα φιλμ δεν απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή για έλεγχο του μοριακού προσανατολισμού, όπως σε άλλα οργανικά υλικά. Έχουν αναφερθεί εξαιρετικά χαρακτηριστικά διατάξεων για φιλμ C_{60} που αποτίθενται σε εξαιρετικά υψηλό κενό με ευκινησίες ως $0,08 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και λόγο $I_{ON}/I_{OFF} \sim 10^6$ [65].

Τέλος, το μόνο αποδοτικό *n*-τύπου ημιαγωγίμο πολυμερές κανάλι για OFET που έχει αναφερθεί (πολυ(βενζο-διιμιδαζοβενζο φαινανθρολίνη), πίνακας 1.3) παρουσιάζει ευκινησία ως $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [64].



Ημιαγωγός	Ευκινησία (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Λόγος ION/OFF	Αναφ.
 δικυανοδιμεθυλο βουτυλουποκατεστημένο ολιγομερές θειοφαινίου	0,2	10 ⁶	[50]
 n=2: α,ω-διπεριφθοροεξυλο Εξαθειοφαινίου	0,01	10 ⁵	[51]
 n=1: α,ω-διπεριφθοροεξυλο Τετραθειοφαινίου	0,24	10 ⁸	[52]
 ολιγομερές θειοφαινίου τροποποιημένο με φθοροαρένιο	0,4	10 ⁸	[53]
 διφαινυλακετυλο τετραθειοφαινίου	0,6 – 2	10 ⁵ – 10 ⁷	[54]
 στερεοειδικά συνδεδεμένο ολιγομερές θειαζολίου	1,83	10 ⁴	[55]
 τετραχλωρο φαινυλοδιαζατετραφουβαλένιο	0,11	10 ⁶	[56]
 N,N'-διοκυλο-3,4,9,10-περυλενο τετρακαρβοξυλικό διμίδιο	0,6	10 ⁵	[57]
 N,N'-διδεκατρυλο-3,4,9,10-περυλενο τετρακαρβοξυλικό διμίδιο	2,1	10 ⁵	[58]
 περιφθοροπεντακένιο	0,11	10 ⁵	[59]
 περιφθοροφθαλοκυανίνη χαλκού	0,03	5×10 ⁴	[60]
 φουλερένιο C ₆₀	10 ⁻⁴ – 0,08	10 ² – 10 ⁴	[61]
 φουλερένιο C ₆₀ (σε πεντακένιο)	2,0 – 4,9	10 ³	[62]
 φουλερένιο C ₈₄	0,0005	10 ³	[63]
 πολυ(βενζο-διιμιδαζοβενζοφαινανθρολίνη)	0,1	10 – 10 ³	[64]

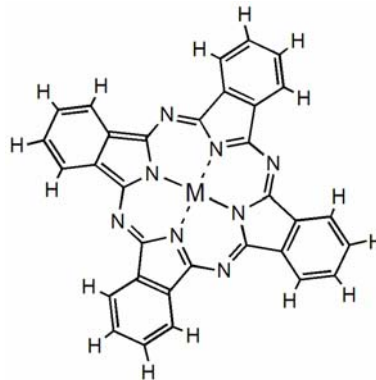
Πίνακας 1.3: Μοριακοί τύποι ορισμένων μοριακών n-τύπου ημιαγωγών και οι αντίστοιχες τιμές ευκινησίας και λόγου ON/OFF.

1.3. Οι υπό εξέταση οργανικές ενώσεις

1.3.1 Φθαλοκυανίνες Μετάλλων (Metal phthalocyanines, MePCs)

Εξετάζεται η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν MePCs σαν ενεργό στοιχείο μικροηλεκτρονικών διατάξεων.

Οι φθαλοκυανίνες είναι μακροκυκλικές ενώσεις που έχουν δομή δακτυλίων με εναλλασσόμενα άτομα άνθρακα-αζώτου. Πρόκειται για επίπεδα ή σχεδόν επίπεδα οργανικά μόρια, τα οποία είναι σε θέση να τοποθετήσουν κατιόντα υδρογόνου ή μετάλλων στο κέντρο τους με δεσμούς συναρμογής με τα τέσσερα άτομα αζώτου του ισοϊνδολίου. Τα κεντρικά άτομα μπορούν να φέρουν επιπρόσθετους υποκαταστάτες (ligands). Τα περισσότερα μέταλλα (π.χ. Cu, Ni, Fe, Co, Pb, Zn, TiO ή VO) είναι σε θέση να τοποθετηθούν σε φθαλοκυανίνες. Υπάρχουν, επομένως, ποικίλα σύμπλοκα φθαλοκυανινών [67].



Σχήμα 1.6: Συντακτικός τύπος φθαλοκυανίνης.

M= μέταλλο → φθαλοκυανίνη μετάλλου ή μεταλλοφθαλοκυανίνη

M= δύο υδρογόνα → μεταλλο-ελεύθερη φθαλοκυανίνη

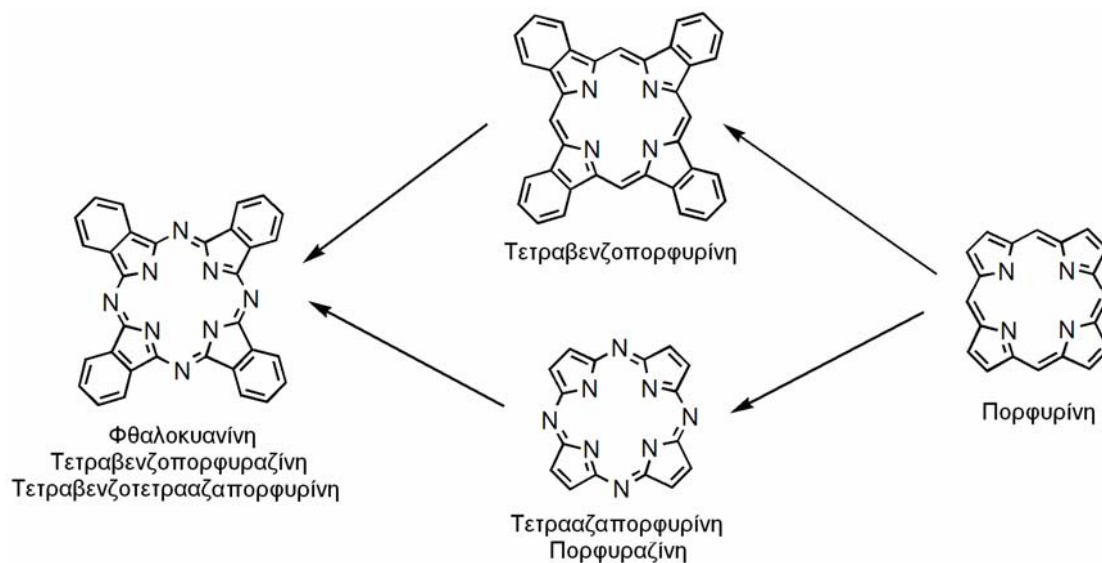
- Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη εμφάνιση ενός άγνωστου μπλε παραπροϊόντος αναφέρθηκε το 1907. Το 1927, δύο ερευνητές από την Ελβετία συνέθεσαν τυχαία τη φθαλοκυανίνη χαλκού, τη ναφθοφθαλοκυανίνη χαλκού και την μεθυλοφθαλοκυανίνη χαλκού όταν προσπάθησαν να μετατρέψουν το ο-διβρωμοβενζόλιο σε φθαλονιτρίλιο [68]. Παρατήρησαν την τεράστια σταθερότητα αυτών των συμπλόκων αλλά απέτυχαν να εκτιμήσουν την ανακάλυψή τους και να χαρακτηρίσουν πλήρως αυτά τα μπλε σύμπλοκα [69]. Η ουσιαστική ανακάλυψη άρχισε επίσης ως ατύχημα, όταν βρέθηκε ένα μπλε προϊόν σε μια φιάλη αντίδρασης όπου αναμενόταν μόνο άσπρο προϊόν.

Εντούτοις, αυτό το ατύχημα εμφανίστηκε σε μια επιχείρηση χρωστικών ουσιών στη Σκωτία και η ανακάλυψη διερευνήθηκε περαιτέρω. Οφείλουν μάλιστα το όνομά τους στις ελληνικές λέξεις νάφθα και κυανό.

- Επισκόπηση

Οι φθαλοκυανίνες συγγενεύουν με τις πορφυρίνες (porphyrins). Η πορφυρίνη είναι ένα ετεροκυκλικό μόριο αποτελούμενο από 4 υπομονάδες πυρρολίου που συνδέονται στις αντίθετες πλευρές (θέση α) μέσω 4 γεφυρών μεθυλενίου (=CH-). Το εκτενές απεντοπισμένο σύστημα καθιστά την ένωση έγχρωμη, για αυτό ονομάστηκε έτσι, από την πορφύρα.

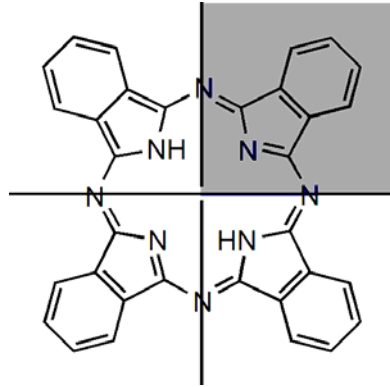


Σχήμα 1.7: Σχέση φθαλοκυανίνης με πορφυρίνη.

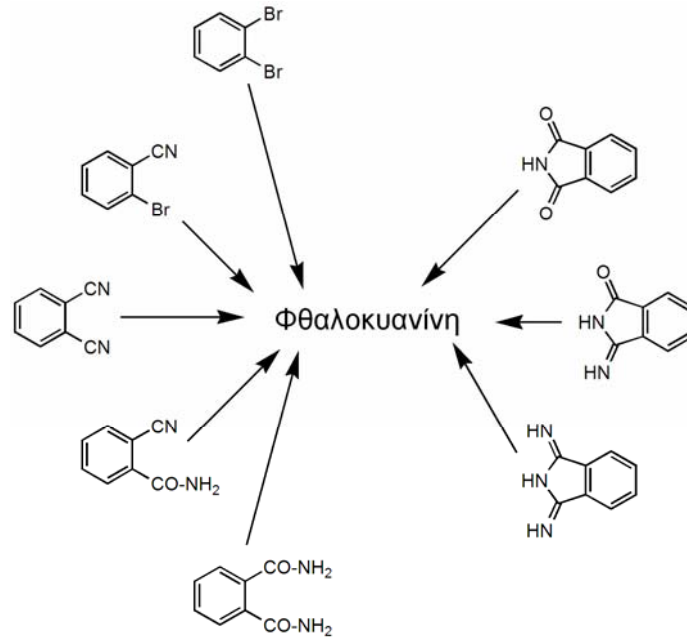
Η φθαλοκυανίνη συσχετίζεται επίσης με μερικά άλλα μακροκυκλικά συγκροτήματα, όπως π.χ., την υποφθαλοκυανίνη, την υπερφθαλοκυανίνη ή την ημιπορφυραζίνη.

- Σύνθεση

Στο σχήμα 1.8 φαίνεται μία φθαλοκυανίνη που αποτελείται από τέσσερις ίδιες γωνίες. Η σύνθεση, λοιπόν, έχει ως στρατηγική την έναρξη από τα μόρια που αντιστοιχούν σε αυτές τις γωνίες. Τέτοια μόρια είναι παράγωγα του φθαλικού οξέος, όπως το φθαλονιτρίλιο, το ο-κυανοβενζαμίδιο, ο φθαλικός ανυδρίτης, το φθαλιμίδιο ή το διιμινοϊσοϊνδόλιο (σχήμα 1.9) [70].



Σχήμα 1.8: Σύνθεση των φθαλοκυανινών.



Σχήμα 1.9: Χαρακτηριστικά υλικά που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση της φθαλοκυανίνης.

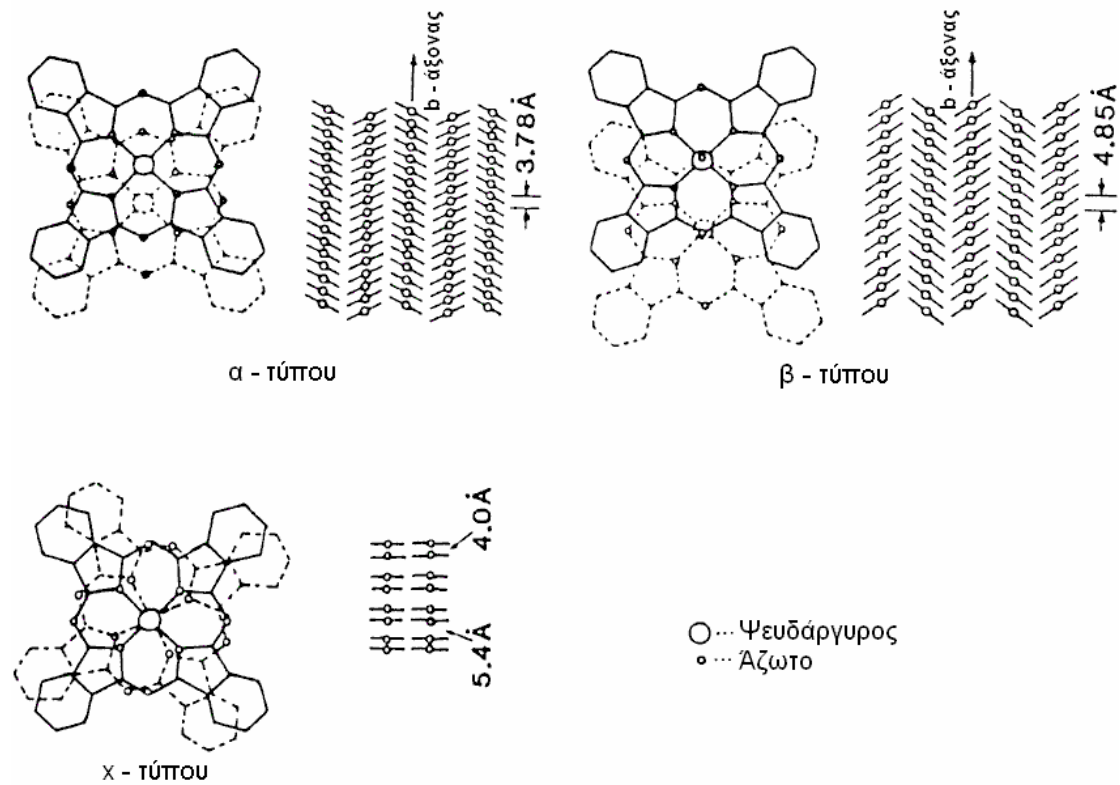
Ο χαρακτηρισμός των δομών των φθαλοκυανινών γίνεται με UV-Vis, IR, Raman, NMR και Περίθλαση Ακτίνων-Χ σε κονιορτοποιημένα δείγματα [67].

- Δομή

Από το 1935, οι δομές των περισσότερων MePC έχουν καθοριστεί με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) [71 - 74]. Τα πρώτα λεπτά υμένα που μελετήθηκαν ήταν των PtPC, CuPC και ZnPC σε συνθήκες υψηλού κενού και υποστρώματα μαρμαρυγία [75]. Χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ηλεκτρονίων, παρατηρήθηκε σχηματισμός σαφώς καθορισμένων κρυσταλλινών MePC τα μόρια των οποίων διατάσσονται σε σχήμα ψαροκόκκαλου (herringbone-type packing). Ο

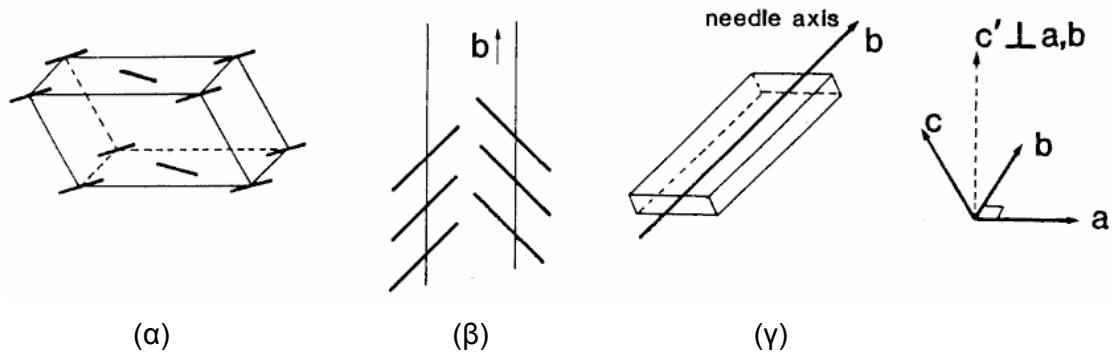


προσανατολισμός τέτοιων κρυσταλλιτών σχετικά με τα υποστρώματα βρέθηκε να εξαρτάται από τη θερμοκρασία των υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης [76]. Τουλάχιστον τρεις πολυμορφικοί τύποι είναι γνωστοί, υποδεικνυόμενοι από τα γράμματα α , β και χ (σχήμα 1.10).



Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση των τριών κύριων μοριακών τρόπων επιστοίβασης (stacking) της ZnPC.

Οι μεγάλοι μεγέθους ενιαίοι κρύσταλλοι είναι, στις περισσότερες περιπτώσεις, τύπου β . Αναπτύσσονται γενικά με εξάχνωση υπό παροχή αζώτου (7 Torr) σε θερμοκρασία 400–500°C. Οι κρύσταλλοι έχουν τη μορφή ακίδων, με συνήθεις διαστάσεις μήκους 1cm, πάχους 0,1cm και πάχους 0,01cm. Οι MePC κρυσταλλώνονται σε βασικεντρωμένο μονοκλινές σύστημα. Οι μεγάλες επιφάνειες έχουν κρυστάλλωση κατά τον άξονα (001) και η κατεύθυνση των ακίδων (needles) είναι ο b-άξονας (σχήμα 1.11).

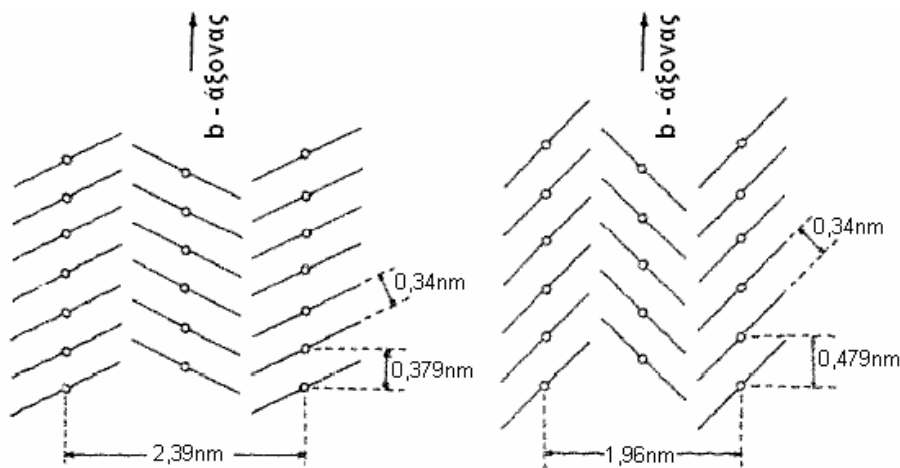


Σχήμα 1.11: Βασικές παράμετροι του πλέγματος της β -H₂PC:

(α) στοιχειώδες κύτταρο (β) επιστοίβαση στο επίπεδο ab (γ) άξονας ακίδων.

Οι MePC σχηματίζουν τις πολυκρυσταλλικά υμένια τύπου α όταν εξαχνώνονται υπό κενό (10^{-5} – 10^{-6} Torr) σε υπόστρωμα που διατηρείται στη θερμοκρασία δωματίου.

Σύμφωνα με εκτενείς μελέτες [73] η κρυσταλλική δομή της H₂PC και πολλών μεταλλικών παραγώγων, όπως της CuPC, είναι παρόμοιες. Οι αναφερόμενες τιμές των διαστάσεων και της γωνίας του στοιχειώδους κυττάρου είναι: $a=1,985\text{nm}$, $b=0,472\text{nm}$, $c=1,48\text{nm}$ και $\beta=122,25^\circ$ για την H₂PC και $a=1,96\text{nm}$, $b=0,479\text{nm}$, $c=1,4\text{nm}$ και $\beta=120,6^\circ$ για την CuPC.



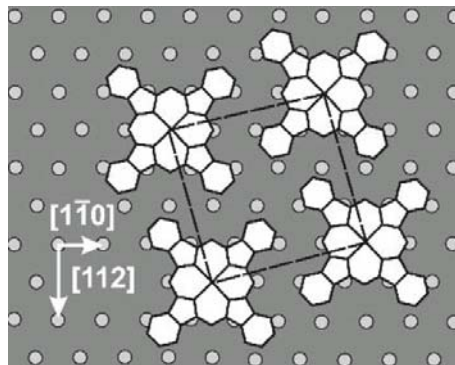
Σχήμα 1.12: Διάταξη των μορίων της CuPC: (α) α -τύπου και (β) β -τύπου.

Έχουν διεξαχθεί συστηματικές μελέτες εναπόθεσης MePCs σε επιφάνειες προσανατολισμού (100) διαφόρων αλκαλικών αλογονιδίων. Σε πολλές περιπτώσεις, παρατηρήθηκε σχηματισμός λεπτών κρυσταλλικών υμενίων [77]. Διαπιστώθηκε ότι στην αλληλεπίδραση MePC – υποστρωμάτων επικρατούν ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ του μετάλλου της MePC και του ανιόντος στην επιφάνεια των υποστρωμάτων, γεγονός που οδηγεί σε επίπεδη γεωμετρία προσρόφησης. Η πυκνότητα των μορίων



MePC στην πρώτη μονοστοιβάδα (monolayer) μεγιστοποιείται λόγω μικρών περιστροφών των μορίων γύρω από έναν άξονα. Η δομή πλέγματος της μονοστοιβάδας φαίνεται να συντηρείται με ανάπτυξη περαιτέρω λεπτών στιβάδων μορίων πάνω στις διαταγμένες μονοστοιβάδες, αλλά άνω ενός κρίσιμου πάχους (πολλών μονοστοιβάδων) προκύπτει διαταραγμένη δομή ή σχηματίζονται μεμονωμένοι κρυσταλλίτες. Αυτή η δομική αλλαγή εξηγείται από τον κακό συνδυασμό της δομής του φιλμ και της δομής της bulk MePC, που οδηγεί σε διάταξη η οποία αυξάνεται με το πάχος του φιλμ έως την επίτευξη μιας κρίσιμης τιμής. Στο σημείο αυτό, είναι ενεργειακά ευνοϊκότερο για τα μόρια MePC να αναπτυχθούν με μορφή νησίδων ακολουθώντας την τρισδιάστατη bulk δομή τους [78 -79].

Όταν η δύναμη αλληλεπίδρασης μεταξύ του υποστρώματος και των αποτιθέμενων μορίων μειώνεται, με την εισαγωγή για παράδειγμα ουσιών για την αλλαγή της υδροφιλικότητας της επιφάνειας (primers), ο τρόπος ανάπτυξης επηρεάζεται σημαντικά. Στις επιφάνειες Si(111) με κατάληξη σε άτομο H, ήταν δυνατό να αναπτυχθούν ιδιαίτερα προσανατολισμένα στρώματα MePC όπου το μοριακό επίπεδο είναι προσανατολισμένο παράλληλα στην επιφάνεια των υποστρωμάτων [80]. Λαμβάνονται, μάλιστα, οργανικά λεπτά υμένα με πάχη μεγαλύτερα των 20 μονοστοιβάδων που διαθέτουν δομή πλέγματος στο τετραγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα. Η απουσία ιδιαίτερης διάταξης παρουσιάζει μικρή ασυμφωνία πλέγματος μεταξύ της πρώτης μονοστοιβάδας και του υποστρώματος όπως παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 1.13.

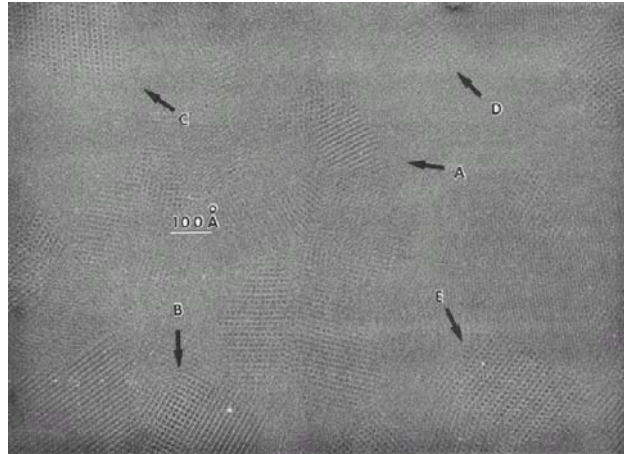


Σχήμα 1.13: Επιταξική ανάπτυξη φθαλοκυανίνης μετάλλου σε επιφάνειες Si(111) με κατάληξη σε άτομο H.

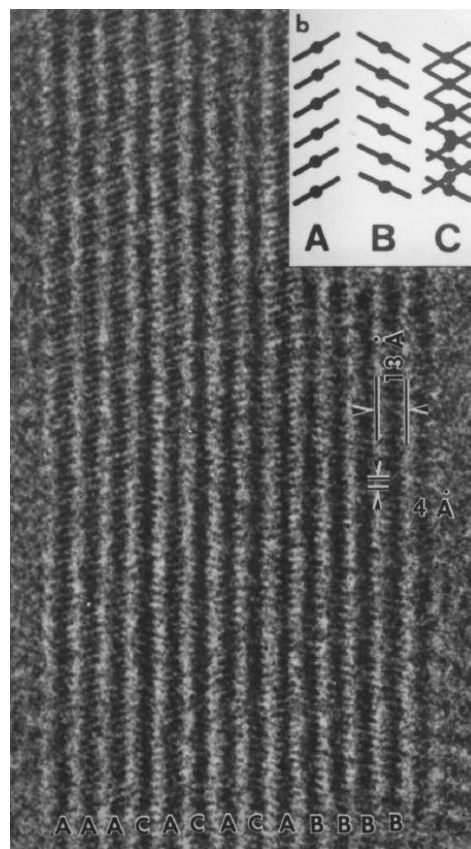
Ιδιαίτερα στην περίπτωση της φθαλοκυανίνης ψευδαργύρου έχουν πραγματοποιηθεί λεπτομερείς μελέτες για φιλμ εξαχνούμενα υπό κενό [81]. Ο ρυθμός απόθεσης ήταν 0,5 Å/s σε υπόστρωμα άνθρακα διατηρούμενου σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση



5×10^{-7} Torr. Το πάχος των υμενίων ήταν περίπου 50Å. Υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονικά μικρογραφήματα (electron micrographs) των φιλμ ZnPC δείχνουν ότι το φιλμ αποτελείται από κρυσταλλίτες των οποίων το μέγεθος δεν υπερβαίνει τα 300Å (σχήμα 1.14). Διακρίνονται διάφορες μορφές που διαφέρουν από το σχετικό προσανατολισμό μεταξύ των όμορων στηλών. Διαφαίνεται πως η ακολουθία ανάπτυξης δεν είναι ομοιόμορφη, καθώς αν το κυρίαρχο μέρος συμβολιστεί ως AAA, υπάρχουν και περιοχές ABA ή ACA (σχήμα 1.15).



Σχήμα 1.14: Ηλεκτρονικά μικρογραφήματα ενός φιλμ ZnPC.



Σχήμα 1.15: Η επιστοίβαση κατά μήκος του b-άξονα, όπως φαίνεται από εικόνα υψηλής ευκρίνειας.



Στα ηλεκτρονικά μικρογραφήματα παρατηρούνται τουλάχιστον τρεις διαφορετικές μορφές (polymorphism) [81]:

		α (Å)	c (Å)
A-I	ZnPC	26,0	24,0
A-II	ZnPC	26,0	26,0
A-III	ZnPC	13,0	26,0

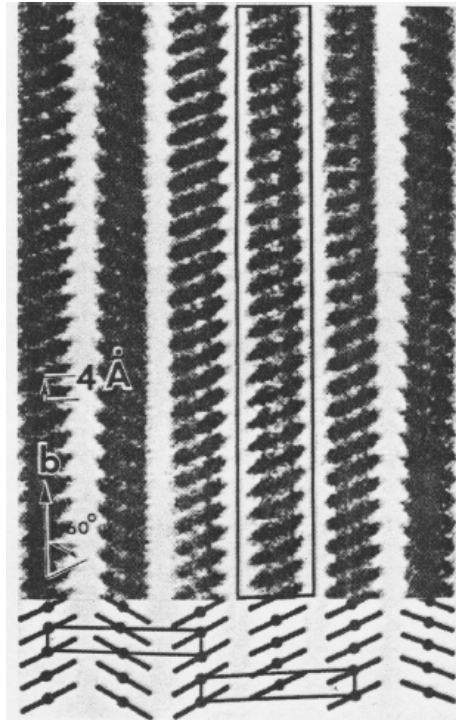
Είναι επίσης δυνατό να ληφθούν άμορφα (ή σχεδόν άμορφα) λεπτά φιλμ MePC με εξάχνωση σε υπόστρωμα που διατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (υγρό άζωτο) [82]. Η α-τύπου κρυστάλλωση εμφανίζεται μεταξύ 50 και 140°C. Περαιτέρω θέρμανση στους 200°C μετασχηματίζει το υλικό αμετάκλητα σε β-τύπου. Η πίεση μέσα στο θάλαμο κενού και ο ρυθμός απόθεσης επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των λεπτών υμενίων μεταλλοφθαλοκυανινών [83]. Ειδικότερα, η πυκνότητα των λεπτών φιλμ εξαρτάται από την πίεση που χρησιμοποιείται για την απόθεση [84] (πίνακας 1.4).

Πίεση (Torr)	Πυκνότητα (g/cm ³)
10–10 ¹	1,615
10 ⁻¹ –10 ⁻²	1,637
10 ⁻³ –10 ⁻⁶	1,641

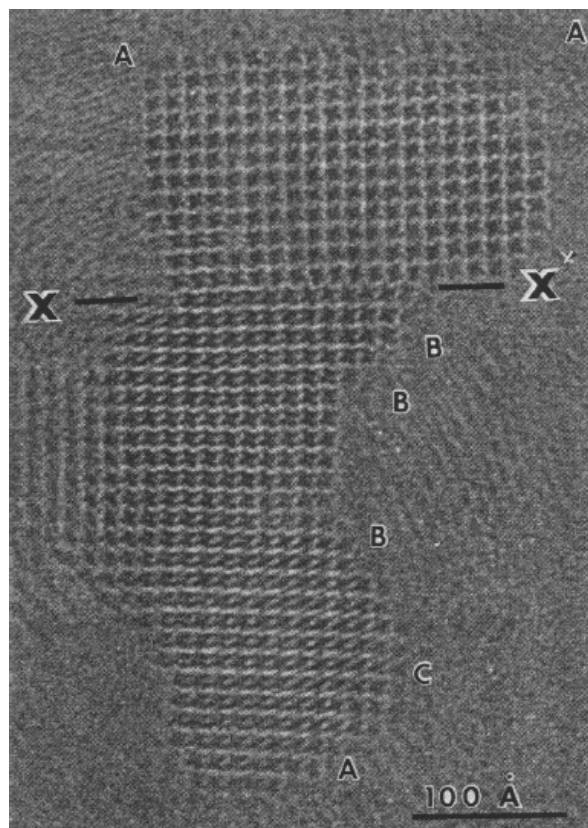
Πίνακας 1.4: Πυκνότητα των λεπτών υμενίων CuPC σε συνάρτηση με την πίεση μέσα σε θάλαμο κενού κατά τη διάρκεια της απόθεσης.

Πειράματα σε H₂PC έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τη διευθέτηση των μορίων σε σχέση με το υπόστρωμα [85].

Έχουν επίσης πραγματοποιηθεί λεπτομερείς μελέτες για τις κρυσταλλικές ατέλειες που μπορεί να εμφανιστούν σε λεπτά φιλμ φθαλοκυανινών [86]. Οι επίπεδες ατέλειες έχουν παρατηρηθεί σαν ελαττώματα στην επιστοίβαση (σχήμα 1.16) ή στα περατωτικά όρια των κρυστάλλων (σχήμα 1.17). Στο σχήμα 1.17 ο μοριακός προσανατολισμός στην ανώτερη πλευρά του ορίου είναι διαφορετικός σχετικά με το χαμηλότερη πλευρά. Τα μόρια στη γραμμή Χ'Χ έχουν διαφορετικό προσανατολισμό από τα μόρια που ανήκουν στα χαμηλότερα και ανώτερα μέρη [86].

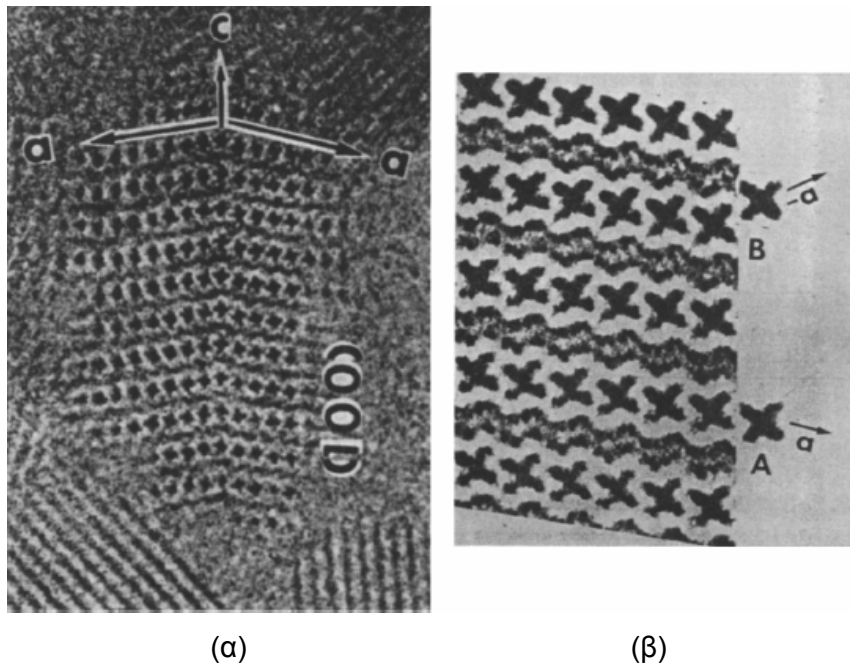


Σχήμα 1.16: Σφάλμα στην επιστοιβασία (stacking) σε φιλμ ZnPC. Η στήλη με το περίγραμμα έχει λάθος προσανατολισμό, αφού μετατοπίστηκε κατά μισή περίοδο κατά μήκος του b-άξονα.



Σχήμα 1.17: Κατά μήκος του X'X άξονα εμφανίζεται περατωτικό όριο κρυστάλλου.

Μπορεί επίσης να εμφανιστεί δίδυμη δομή όπου ο κρύσταλλος αποτελείται από δύο είδη μοριακών στρωμάτων που έχουν διαφορετικούς μοριακούς προσανατολισμούς. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.18(α), στα αριστερά και δεξιά μέρη του κρυστάλλου η κατεύθυνση του a -άξονα αντιστρέφεται, ενώ του c -άξονα παραμένει η ίδια. Η ανάπτυξη της δίδυμης δομής θεωρείται πως προκύπτει επειδή η προσθήκη μιας πρόσθετης μοριακής μονάδας μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.18(β). Η φύση και η ποσότητα των ατελειών είναι που επηρεάζουν ιδιαίτερα τις ιδιότητες των λεπτών φιλμ μεταλλοφθαλοκυανινών, ώστε να βρίσκουν εφαρμογές ως αισθητήρες αερίων.

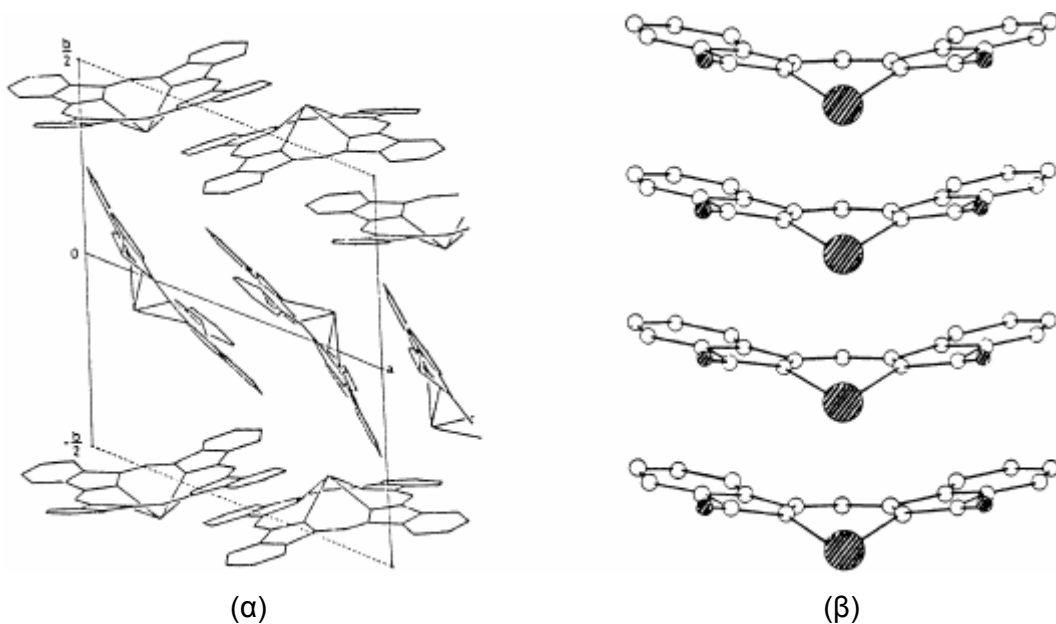


Σχήμα 1.18: (α) Δίδυμη δομή: ο άξονας c διατηρείται, αλλά ο προσανατολισμός του a -άξονα διαφέρει. (β) Σχηματισμός δίδυμης δομής: το μόριο MePC που προστίθεται μπορεί να μπει στην A ή B θέση, οπότε και προκύπτει η δίδυμη δομή.

Όσον αφορά το μετασχηματισμό του α -τύπου σε β -τύπου, επηρεάζεται από την παρουσία αλκοόλης [87]. Συγχρόνως, το μέγεθος του κρυσταλλίτη αλλάζει δραστικά από 100–200Å (α -τύπου) σε 10000 – 20000Å (β -τύπου), οπότε και οι ακίδες που σχηματίζονται είναι πιο επιμήκεις. Όσον αφορά τα φιλμ της CuPC, η μετάπτωση πραγματοποιείται σε δύο στάδια [71]. Το πρώτο είναι εξώθερμο και έχει να κάνει με την ανάπτυξη των κρυστάλλων α -τύπου σαν τυχαίως προσανατολισμένους μικροκρυσταλλίτες. Το δεύτερο, επίσης εξώθερμο, σχετίζεται με τη μετάπτωση σε β -τύπου και την ανάπτυξη επιμηκών κρυσταλλιτών. Ο μετασχηματισμός σε χ -τύπου γίνεται με λειοτρίβηση από τον α -τύπο [88].

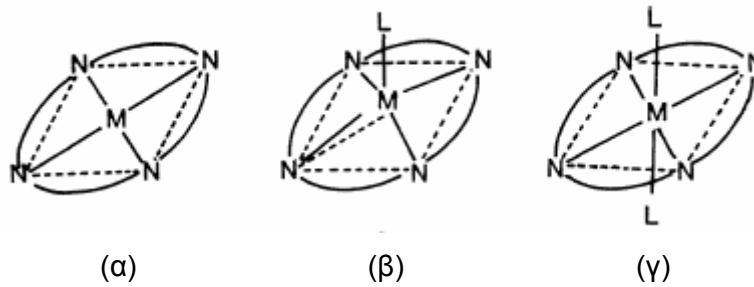
Τα ανωτέρω συμβαίνουν όταν χρησιμοποιούνται ιοντικά σύμπλοκα φθαλοκυανινών με μικρά δισθενή μέταλλα ή απουσία μετάλλων. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο μακροκυκλικός δακτύλιος είναι επίπεδος με απόκλιση ως $0,3\text{\AA}$, ενώ ο δεσμός αζώτου-μετάλλων είναι, στις περισσότερες περιπτώσεις, μεταξύ $1,8$ και $2,0\text{\AA}$. Τα περισσότερα δισθενή μέταλλα μετάπτωσης έχουν ιοντικές ακτίνες της τάξης των $0,7$ - $0,8\text{\AA}$ και μπορούν να σχηματίσουν επίπεδα συγκροτήματα. Για μη-επίπεδα συγκροτήματα, το μέγεθος του μεταλλικού ιόντος πρέπει να υπερβαίνει το μέγεθος της διαθέσιμης μακροκυκλικής κοιλότητας. Ένα παράδειγμα αποτελεί το Pb^{2+} , που έχει ιοντική ακτίνα $1,20\text{\AA}$ [84].

Δύο κρυσταλλικές μορφές του PbPC είναι γνωστές (σχήμα 1.19). Στο μονοκλινές πλέγμα, τα μόρια της PbPC σχηματίζουν στήλες, ώστε τα άτομα Pb να διαμορφώνουν μια μονοδιάστατη αλυσίδα. Στο τρικλινές πλέγμα, υπάρχουν στον κρύσταλλο δύο ανεξάρτητες μοριακές στήλες. Η απόσταση Pb-N είναι διαφορετική στις δύο κρυστάλλινες μορφές, $2,36\text{\AA}$ για το τρικλινές πλέγμα και $2,21\text{\AA}$ για το μονοκλινές πλέγμα.



Σχήμα 1.19: Κρυσταλλικές δομές του τρικλινούς και του μονοκλινούς πλέγματος της PbPC : (α) τρικλινές πλέγμα, προβολή στο επίπεδο (001) και (β) μονοκλινές πλέγμα.

Εμφανίζονται επίσης σύμπλοκα με γεωμετρία τετραγωνική επίπεδη τεσσάρων συντεταγμένων και τετραγωνική πυραμιδική πέντε συντεταγμένων με αξονική σύνδεση των διάφορων μορίων (σχήμα 1.20), καθώς επίσης σύμπλοκα πέντε ή και έξι-συντεταγμένων [84].



Σχήμα 1.20: Διάφορες πιθανές γεωμετρίες για μεταλλοφθαλοκυανίνες:

(α) τετραγωνική επίπεδη τεσσάρων συντεταγμένων, (β) τετραγωνική πυραμιδική πέντε συντεταγμένων και (γ) έξι συντεταγμένων.

- Ιδιότητες

Όσον αφορά στις ιδιότητές τους, έχουν ηλεκτρικές ιδιότητες, οπτικές και μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, καθώς και μαγνητικές ιδιότητες.

Τα μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως υψηλή φωτοαγωγιμότητα, ηλεκτροφωταύγεια, και έντονη οπτική μη γραμμικότητα [76]. Η αρκετά μεγάλη ευκινησία φορέων προσελκύει σημαντική προσοχή όσον αφορά τη χρήση τους ως οργανικούς ημιαγωγούς σε μοριακές ηλεκτρονικές διατάξεις. Πολλές από αυτές τις ιδιότητες μπορούν να βελτιστοποιηθούν με προσθήκη υποκαταστατών ή με αλλαγή ατόμων στο μόριο. Ειδικά για τις εφαρμογές στην οπτοηλεκτρονική, πολλά διαφορετικά μόρια MePCs έχουν συντεθεί και ερευνηθεί, με τις ιδιότητές τους να προσαρμόζονται στις επιμέρους εφαρμογές [89]. Λόγω έντονης ανισοτροπίας των οπτικών και ηλεκτροοπτικών ιδιοτήτων των τυχαία προσανατολισμένων (bulk) MePCs, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη διαταγμένων και ιδιαίτερα προσανατολισμένων φιλμ, τα οποία να παρουσιάζουν σαφώς καθορισμένη και σταθερή φάση.

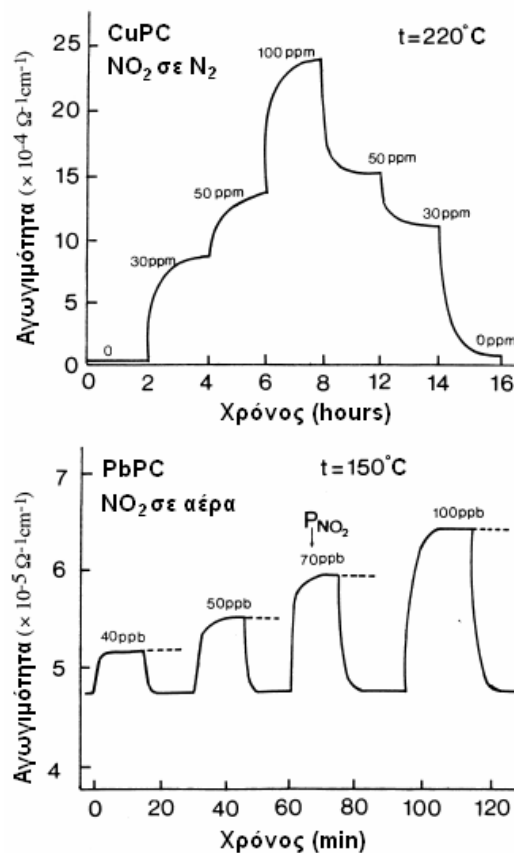
Οι φθαλοκυανίνες βρίσκουν εφαρμογή στις χρωστικές ουσίες (pigments) καθώς και στις επικαλύψεις των CD και λοιπόν οπτικών δίσκων. Φυσικά, τελευταία διεκδικούν με αξιώσεις εφαρμογή στις ηλεκτρονικές διατάξεις. Η δημοτικότητά τους αποδεικνύεται από έναν συντριπτικό αριθμό άρθρων και βιβλίων [90 - 92].

Μία ιδιαίτερη ιδιότητά τους είναι η ανίχνευση αερίων και κυρίως NO_2 , πράγμα που τις καθιστά χρήσιμες για κατασκευή ανιχνευτών αερίων (gas sensors) [84]. Το NO_2 είναι

αρκετά καλός οξειδωτικός παράγοντας και παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω των περιβαλλοντολογικών προβλημάτων που προκαλεί η έκλυσή του.

Η ικανότητά τους για ανίχνευση αερίων επηρεάζεται ιδιαίτερα από διάφορους παράγοντες, όπως οι ετερογένειες των φιλμ, οι διαφορές στο βαθμό κρυστάλλωσης, το μέγεθος των κρυσταλλιτών, ο σχετικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών και τα περατωτικά όρια των κρυστάλλων. Ανάλογα με την προσρόφηση σε διαφορετικές περιοχές δομικών ατελειών, τα μόρια αερίου μπορεί να δεσμευθούν ασθενέστερα ή ισχυρότερα.

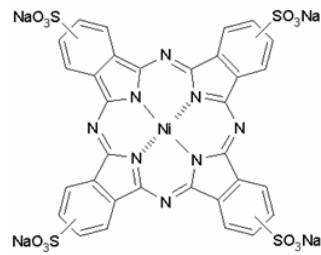
Συγκρίνοντας τις αλλαγές αγωγιμότητας μεταξύ CuPC και PbPC, όπως αυτές προκαλούνται από έκθεση σε μικρά ποσά NO₂, είναι δυνατό να καθοριστεί η επιρροή της μορφολογίας των λεπτών υμενίων (σχήμα 1.21). Οι PbPC και CuPC παρουσιάζουν πολύ διαφορετική οργάνωση σε λεπτά φιλμ. Αυτό απεικονίζεται με σαφήνεια στην ικανότητά τους για ανίχνευση αερίων, αφού το PbPC αντέχει 100 φορές γρηγορότερους χρόνους απόκρισης όταν εκτίθεται σε NO₂, συγκριτικά με το CuPC (σε συγκρίσιμες θερμοκρασίες, αλλά διαφορετικές συγκεντρώσεις NO₂) [84].



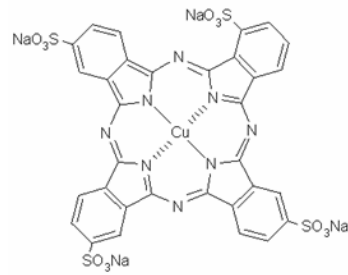
Σχήμα 1.21: Αγωγιμότητα συναρτήσεως του χρόνου για λεπτά υμένια CuPC και PbPC, παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων NO₂. Οι συγκεντρώσεις NO₂ μεταξύ των δύο πειραμάτων είναι παραπλήσιες, ώστε να επιτρέπεται η σύγκριση.



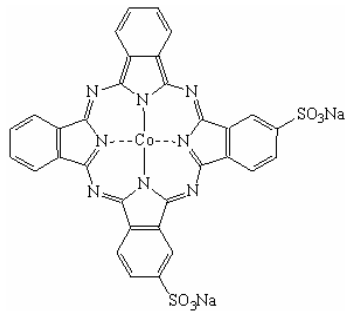
• Μόρια υπό μελέτη



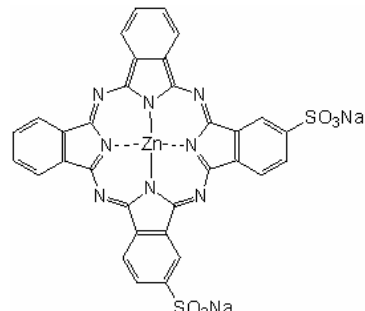
(α)



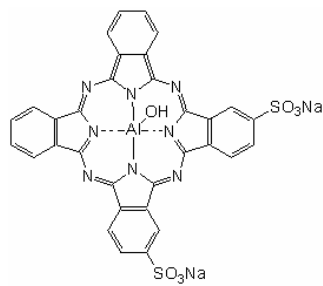
(β)



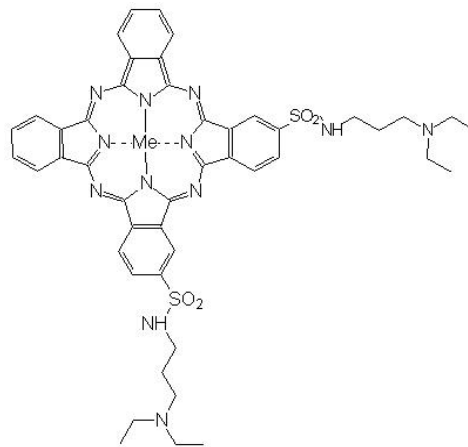
(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

Σχήμα 1.22: Συντακτικός τύπος μορίων μεταλλοφθαλοκυανινών υποκατεστημένα με θειική ομάδα (MePCSs): (α,β) προμήθεια από Aldrich Co. και (γ - στ) σύνθεση στο Ινστιτούτο Μακρομοριακής Χημείας της Ακαδημίας Επιστημών της Τσεχίας.

Οι φθαλοκυανίνες είναι μόρια δυσδιάλυτα στο νερό. Έτσι, μελετώνται:

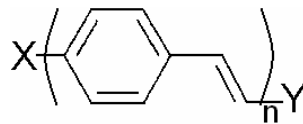
- Μόρια μεταλλοφθαλοκυανινών (MePCs, όπου Me = Ni ή Co, σχήμα 1.6), ώστε να εξεταστούν οι ιδιότητές τους και να συγκριθούν με τις βιβλιογραφικώς αναφερόμενες. Αποτίθενται στη διάταξη με εξάχνωση.
- Υποκατεστημένα με θειική ομάδα μόρια μεταλλοφθαλοκυανινών (MePCS_x όπου Me = Ni, Cu, Zn, Co ή Al, σχήμα 1.22), τα οποία διαλύονται με

ευκολία στο νερό και αποτελούν ένα καινοτόμο πεδίο έρευνας των πλαστικών ηλεκτρονικών, λόγω της ευκολίας κατασκευής τους.

- Υποκατεστημένα με σουλφοναμιδική ομάδα μόρια φθαλοκυανινών (MePC(Sulphonamide)_x, σχήμα 1.22), τα οποία επίσης διαλύονται με ευκολία, αλλά στο χλωροφόρμιο και αποτελούν μία ενδιαφέρουσα περίπτωση μελέτης, όπως τα μόρια με υποκαταστάτη θειικής ομάδες.

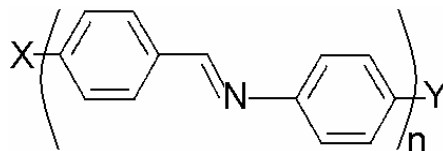
1.3.2. Ολιγο φαινυλενοβινυλένια (oligophenylenevinylenes, OPVs)

Μία άλλη κατηγορία ενώσεων που εξετάζεται σαν ενεργό στοιχείο είναι τα OPVs. Πρόκειται για μοριακά υλικά που διακρίνονται από συνεχές συζυγικό σύστημα φαινυλίων με διπλούς δεσμούς (σχήμα 1.23).



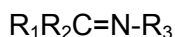
Σχήμα 1.23: Φαινυλενοβινυλένιο

Οι αντίστοιχες ενώσεις που περιλαμβάνουν ένα άζωτο στο διπλό δεσμό ονομάζονται Βάσεις Schiff (Schiff Bases) (σχήμα 1.24).

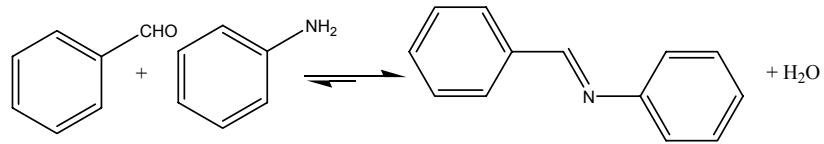


Σχήμα 1.24: Βάση του Schiff

Οι Βάσεις Schiff προκύπτουν από συμπύκνωση αρωματικής αλδεΐδης με αμίνη και ταυτόχρονη αποβολή ενός μορίου νερού. Αν η αμίνη είναι επίσης αρωματική, η προκύπτουσα βάση Schiff είναι σταθερότερη λόγω συζυγίας. Η βάση Schiff ονομάζεται έτσι ένεκα του Hugo Schiff.



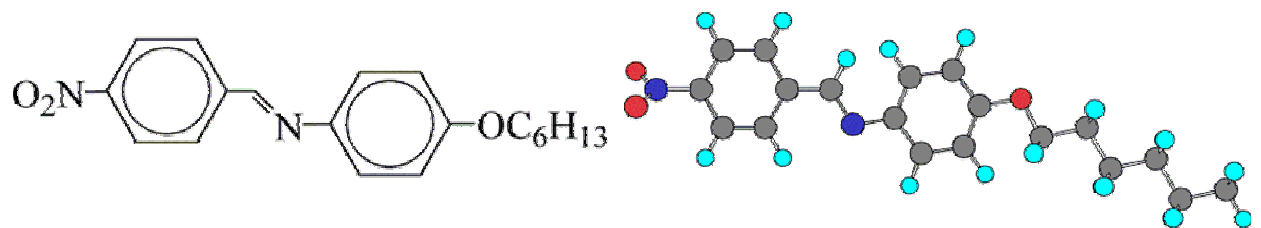
Το R₃ αντιπροσωπεύει μία φαινυλομάδα ή αλκυλομάδα που κάνει τη βάση Schiff σταθερή ιμίνη. Οι βάσεις Schiff είναι συνώνυμες με τις αζωμεθίνες. Μία χαρακτηριστική αντίδραση είναι η παρασκευή αρωματικής αζωμεθίνης (σχήμα 1.25).



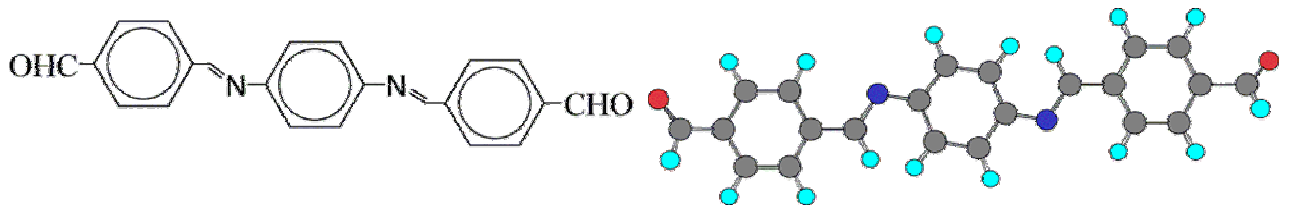
Σχήμα 1.25: Παρασκευή αρωματικής αζωμεθίνης.

Οι βάσεις του Schiff που εξετάζονται είναι (σχήματα 1.27 – 1.28):

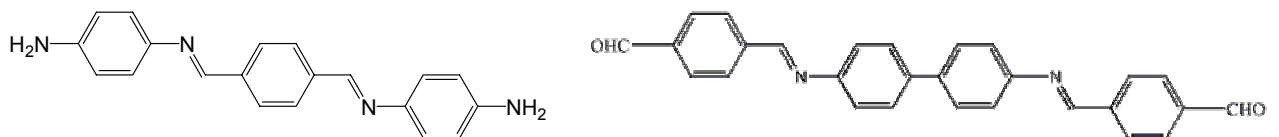
- 4-νιτρο-4'-εξυλοξυβενζυλιδανοανιλίνη (NBHA)
- 4-[[[4-[[[4-φορμυλοφαινυλο]μεθυλιδανο]αμινο]φαινυλο]ιμινο]μεθυλο]-βενζαλδεΐδη (TPT)
- [[4-[[[4-αμινοφαινυλο]ιμινο]μεθυλο]φαινυλο]μεθυλιδανο]-1,4-βενζολοδιαμίνη (PTP)
- 4-[[[4'-[[[4-φορμυλοφαινυλο]μεθυλιδανο]αμινο][1,1'-διφαινυλο]-4-υλ]ιμινο]μεθυλο]-βενζαλδεΐδη (TBT)



Σχήμα 1.26: Συντακτικός και στερεοχημικός τύπος του NBHA.



Σχήμα 1.27: Συντακτικός και στερεοχημικός τύπος του TPT.



Σχήμα 1.28: Συντακτικός τύπος του (α) PTP και (β) TBT.

Σε όλες τις περιπτώσεις πρόκειται για έγχρωμα (κίτρινα ή πορτοκαλί) κρυσταλλικά στερεά.

Κεφάλαιο

2

Λειτουργία των Διατάξεων

2.1. Τρόπος λειτουργίας των διατάξεων OFET	41
• Προσομοίωση διατάξεων	46
• Λόγος ON/OFF	47
2.2. Επίδραση του οξυγόνου	49
2.3. Βασικές διαδικασίες αγωγιμότητας	51
2.3.1. Αγωγιμότητα περιοχής φορτίων χώρου	52
2.3.2. Poole- Frenkel αγωγιμότητα	55
2.3.3. Αγωγιμότητα με μεταπήδηση φορτίου	57
2.3.4. Αγωγιμότητα φαινομένου σήραγγας	57
2.3.5. Αγωγιμότητα φαινομένου Schottky	58
2.3.6. Αγωγιμότητα διοδικού τύπου	59

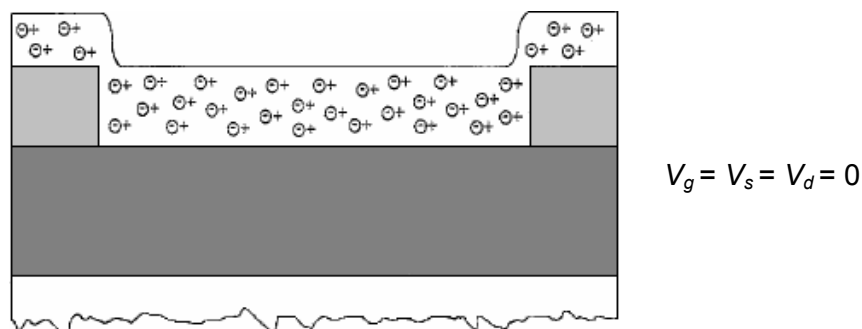
2.1. Τρόπος λειτουργίας των διατάξεων OFET

Τα οργανικά MISFET λειτουργούν κυρίως σαν τρανζίστορ επαύξησης (enhancement) σε συσσώρευση (accumulation), σε αντίθεση με τα συνηθισμένα τρανζίστορ που λειτουργούν κυρίως σε αναστροφή (inversion) [95]. Ιδεατά, οι επαφές πηγής (source) και απαγωγού (drain) θα πρέπει να λειτουργούν ως ωμικές επαφές για τους φορείς πλειονότητας του οργανικού ημιαγωγού.

Υπάρχει μία θεμελιώδης διαφορά μεταξύ των n - και p - οργανικών ημιαγωγών και των αντίστοιχων n - και p - ανόργανων. Οι μεν χαρακτηρίζονται βάσει του προσήμου της τάσης πύλης κατά την οποία είναι ενεργοί, ενώ οι δε ανάλογα με τον τύπο φορέων πλειονότητας λόγω της νόθευσης. Επομένως, οι οργανικοί ημιαγωγοί δεν κατηγοριοποιούνται ως n - ή p - καναλιού, αλλά ανάλογα με τη δομή των διατάξεων FET και το συνδυασμό των υλικών που χρησιμοποιούνται κατά τη μέτρηση των χαρακτηριστικών τους. Εντούτοις, για ευκολία σύγκρισης αντιμετωπίζονται ως σαφώς διαχωρισμένες κατηγορίες ημιαγωγών.

Δεδομένου ότι τα υμένια παρασκευάζονται εκτός κενού και έρχονται σε επαφή με τον αέρα, καθώς και ότι το δυναμικό αναγωγής του οξυγόνου έχει λιγότερο από 1V διαφορά από το δυναμικό οξειδωσης του οργανικού ημιαγωγού, αναμένεται νόθευση με το οξυγόνο [95-96].

Καθώς οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι p -τύπου, είτε ενδογενώς ή με νόθευση από τον αέρα, θα εξετάζονται ως ημιαγωγοί p -τύπου.



Σχήμα 2.1: Οργανικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, με μηδενικές τάσεις πύλης, πηγής και απαγωγού.

Στο σχήμα 2.1 εικονίζεται ένα τρανζίστορ στο οποίο επιβάλλεται μηδενική τάση στους τρεις ακροδέκτες του. Το ημιαγωγίμο κανάλι είναι ελαφρώς νοθευμένο.

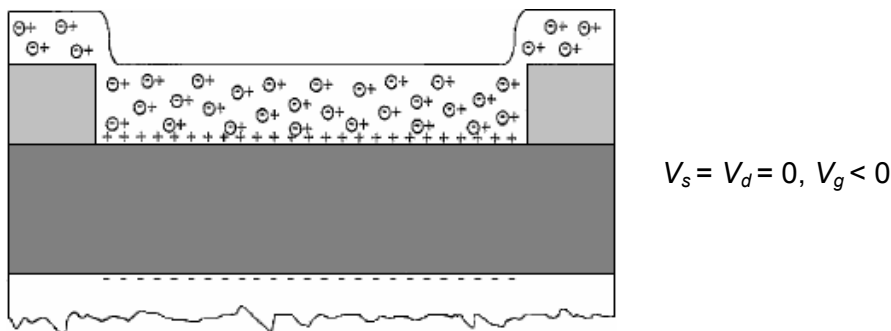
Παρουσιάζονται, λοιπόν, αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα (counter-ions) από τα ιονισμένα άτομα αποδεκτών (charge transfer doping).

Αν ασκηθεί μία μικρή τάση απαγωγού V_d , τότε το ρεύμα από την πηγή στον απαγωγό (source-drain current, I_{sd}) θα είναι μικρό και ωμικό, αναλόγως με την αγωγιμότητα του φιλμ, σ , σύμφωνα με την εξίσωση (2.1):

$$\sigma \cong \left(\frac{L}{Zt} \right) \frac{I_{sd}}{V_d} \Big|_{V_g=0, V_d \rightarrow 0} \quad (2.1)$$

όπου Z είναι το μήκος του καναλιού, L είναι το πλάτος του καναλιού και t είναι το πάχος του οξειδίου.

Αν ασκηθεί μία αρνητική τάση V_g στην πύλη (σχήμα 2.2), κατά μήκος του οξειδίου και της διεπιφάνειας οξειδίου και ημιαγωγού λαμβάνει χώρα πτώση τάσης, οπότε υπάρχει κάμψη ζωνών (band bending) στον ημιαγωγό, στην περιοχή της συσσώρευσης [95, 97]. Το επιπλέον θετικό φορτίο που συσσωρεύεται στην περιοχή αυτή προέρχεται από τις ωμικές επαφές πηγής και απαγωγού.



Σχήμα 2.2: Δημιουργία μιας θετικής ζώνης συσσώρευσης όταν επιβάλλεται μια αρνητική τάση πύλης.

Αν ο μονωτής έχει χωρητικότητα πυκνωτή ανά μονάδα επιφάνειας C_i , τότε το συσσωρευόμενο φορτίο είναι $V_g C_i$, θεωρώντας ότι η πτώση τάσης στον ημιαγωγό είναι αμελητέα. Ίση ποσότητα αρνητικής πυκνότητας φορτίου αποθηκεύεται στη διεπιφάνεια πύλης/μονωτή. Ο οργανικός ημιαγωγός περιλαμβάνει πλέον θετικά φορτία από τη νόθευση και το φαινόμενο πεδίου το οποίο δημιούργησε το στρώμα συσσώρευσης. Αν τα φορτία συσσώρευσης είναι ευκίνητα και όχι παγιδευμένα, τότε όταν μία μικρή τάση εφαρμόζεται στην επαφή απαγωγού, το ρεύμα που μετράται είναι μεγαλύτερο από το ωμικό. Είναι εμφανές πως η ευκινησία (mobility, μ), η οποία



φανερώνει την ευκολία με την οποία οι συσσωρευμένοι φορείς κινούνται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, είναι πολύ σημαντική.

Αν σε τάση πύλης V_g εφαρμοστεί μία μικρή αύξηση δV_g , το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας θα αυξηθεί κατά $C_i \delta V_g$ και σε όλο το κανάλι κατά $ZLC_i \delta V_g$. Το επιπλέον ρεύμα θα είναι, λοιπόν:

$$\delta I_{sd} = \frac{Z}{L} \mu C_i V_d \delta V_g \quad (2.2)$$

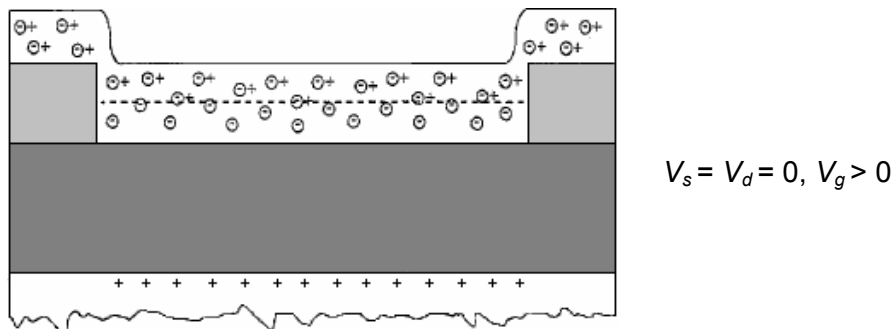
Αν το ρεύμα απαγωγού μετράται σαν συνάρτηση της τάσης πύλης για μικρά V_d , η διαγωγιμότητα (transconductance, g_m) είναι:

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{sd}}{\partial V_d} \right|_{V_d \rightarrow 0} = \frac{Z}{L} \mu C_i V_d \quad (2.3)$$

Τότε, η ευκινησία από την επίδραση πεδίου του συσσωρευμένου φορτίου, δίνεται σαν συνάρτηση της τάσης πύλης:

$$\mu = \mu(V_g) = \left(\frac{L}{ZC_i V_d} \right) \left. \frac{\partial I_{sd}}{\partial V_d} \right|_{V_d \rightarrow 0} \quad (2.4)$$

Αν εφαρμοστεί μία θετική τάση πύλης, τότε οι ζώνες κάμπτονται ανάποδα στον ημιαγωγό στη διεπιφάνεια με τον μονωτή, οδηγώντας σε απογύμνωση (depletion) από το φορτίο (σχήμα 2.3). Τα θετικά φορτία από τη νόθευση εγκαταλείπουν τη διάταξη από τις ωμικές επαφές πηγής και απαγωγού.



Σχήμα 2.3: Δημιουργία μιας ζώνης απογύμνωσης υπό την επίδραση μιας θετικής τάσης πύλης. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν το εύρος της περιοχής.

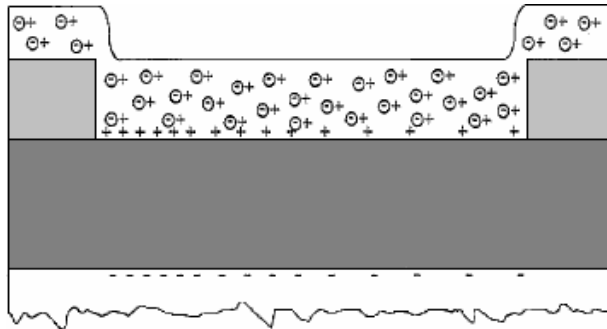


Με συνεχή αύξηση της τάσης πύλης η ζώνη απογύμνωσης θα μεγαλώνει συνεχώς μέσα στο στρώμα του ημιαγωγού, ώσπου να απογυμνωθεί ολοκληρωτικά. Το εύρος της ζώνης απογύμνωσης W θα είναι [95, 98]:

$$W = \frac{\epsilon_s}{C_i} \left[\left(1 + \frac{2C_i^2 V_g}{qN_A \epsilon_s} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (2.5)$$

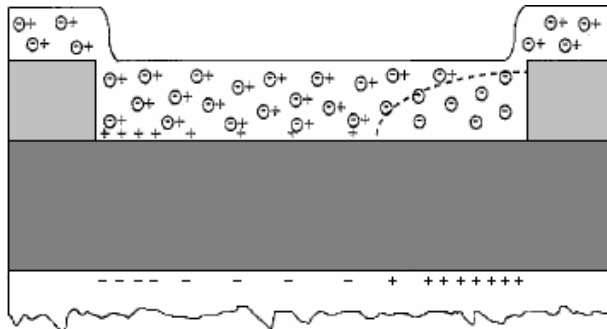
Συνεπώς, αναμένεται πως σε χαμηλά V_d το I_{sd} θα μειώνεται, καθώς η θετική τάση στην πύλη θα αυξάνει, επειδή το συνολικό φορτίο στον ημιαγωγό συνεχώς μειώνεται. Δεδομένου του πάχους του οξειδίου, t , η εξίσωση (2.5) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό ενός ανώτατου ορίου της πυκνότητας των φορέων φορτίου (charge carrier density). Σε n -τύπου MOSFET πυριτίου και για υψηλές θετικές τάσεις πύλης παράγεται ένα στρώμα αναστροφής αρνητικού φορτίου στον ημιαγωγό στη διεπιφάνεια ημιαγωγού - μονωτή. Αυτό δεν παρατηρείται στα οργανικά MISFET, αφού τα ηλεκτρόδια χρυσού δεν είναι ωμικές επαφές για έγχυση ηλεκτρονίων στους οργανικούς ημιαγωγούς και, επιπλέον, ο ρυθμός θερμικής παραγωγής φορέων (thermal generation rate), είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερος από του πυριτίου, αφού οι οργανικοί ημιαγωγοί είναι υλικά με μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα [97].

Για τον καθορισμό της ευκινησίας και της αγωγιμότητας, είναι χρήσιμο οι μετρήσεις να γίνονται σε χαμηλά V_d . Στην πράξη, όμως, τα τρανζίστορ χρησιμοποιούνται στην περιοχή των υψηλών V_d . Ξεκινώντας με ένα υψηλό αρνητικό V_g και χαμηλό V_d , θα παραχθεί ένα ομοιογενές συσσωρευμένο φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας σε όλο το κανάλι. Καθώς, όμως, το V_d γίνεται όλο και πιο αρνητικό, η πτώση τάσης κατά μήκος του μονωτή και του ημιαγωγού γίνεται συνάρτηση της θέσης στο κανάλι. Στην επαφή πηγής η πτώση τάσης και το συσσωρευμένο φορτίο θα παραμείνουν σταθερά. Στην επαφή απαγωγού η πτώση τάσης θα μειωθεί, οδηγώντας σε μικρότερη πυκνότητα συσσωρευμένου φορτίου. Κατά μήκος του καναλιού η πτώση τάσης θα είναι διαφορετική από τόπο σε τόπο και η τιμή της θα κυμαίνεται μεταξύ των δύο ακραίων τιμών. Συνεπώς, η πυκνότητα συσσωρευμένου φορτίου θα μειώνεται από την πηγή προς τον απαγωγό (σχήμα 2.4). Αν ο απαγωγός γίνει αρνητικότερος της πύλης, τότε στην επαφή απαγωγού θα παρουσιαστεί μία ζώνη απογύμνωσης η οποία θα αυξάνει (σχήμα 2.5). Στα σχήματα 2.6 και 2.7 εικονίζεται η αύξηση της ζώνης απογύμνωσης συναρτήσει του αυξανόμενου αρνητικού V_d .



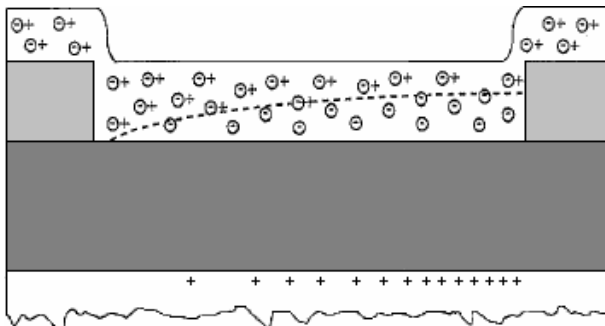
$$V_s = 0, V_d < V_g < 0$$

Σχήμα 2.4: Δημιουργία μιας ανομοιόμορφης πυκνότητας φορέων στο κανάλι υπό την επίδραση μιας αρνητικής τάσης απαγωγού, σε συνδυασμό με αρνητική τάση πύλης.



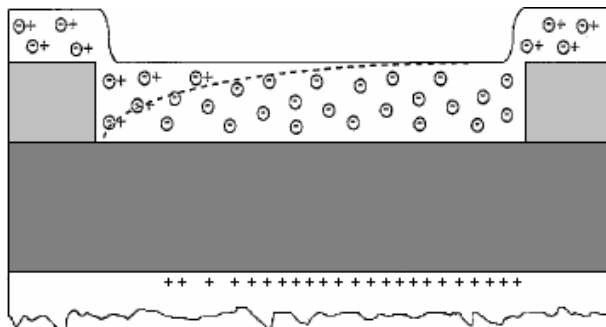
$$V_s = 0, V_d < V_g < 0$$

Σχήμα 2.5: Δημιουργία μιας ζώνης απογύμνωσης κοντά στην επαφή απαγωγού, όταν η τάση απαγωγού είναι αρνητικότερη της τάσης πύλης.



$$V_s = 0, V_g = 0, V_d < 0$$

Σχήμα 2.6: Ανάπτυξη της ζώνης απογύμνωσης συναρτήσει του αρνητικού V_d με μηδενικό V_g .



$$V_s = 0, V_g = 0, V_d \ll 0$$

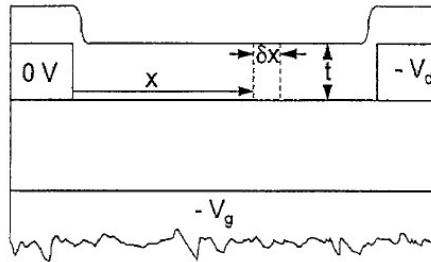
Σχήμα 2.7: Περαιτέρω αύξηση της ζώνης απογύμνωσης συναρτήσει του αρνητικού V_d με μηδενικό V_g .

• Προσομοίωση διατάξεων

Για τις προσομοιώσεις κυκλωμάτων, είναι ουσιαστικό ότι τα πλήρη χαρακτηριστικά των τρανζίστορ μπορούν να υπολογιστούν για κάθε συνδυασμό τάσης πύλης και απαγωγού. Για τις απλές διαδικασίες λογικής απαιτείται μόνο το εύρος αρνητικής τάσης πύλης και απαγωγού. Τότε απαιτείται μία απλή σάρωση της τάσης πύλης με μικρό V_d , δηλαδή $I_{sd} = I_{sd}(V_g)|_{V_d \rightarrow 0}$. Αυτό μπορεί αμέσως να μεταφραστεί σε μια αγωγιμότητα φύλλου ανά καρέ (sheet conductance per square), G , ως συνάρτηση της τάσης πύλης:

$$G = \frac{I_{sd}(V_g)L}{ZV_d} \quad (2.6)$$

Όταν η τάση απαγωγού είναι αρνητική, το κανάλι μπορεί να θεωρηθεί πως αποτελείται από στοιχειώδη κανάλια διαφορετικών τοπικών αγωγιμοτήτων φύλλων λόγω των διαφορετικών τοπικών δυναμικών.



Σχήμα 2.8: Σχηματική παράσταση τρανζίστορ για υπολογισμούς.

Χρησιμοποιώντας το σχήμα 2.8, θεωρείται ένα στοιχειώδες μήκος δx στη θέση x από την επαφή πηγής. Αν το επιφανειακό δυναμικό σε αυτό το σημείο είναι V_x , η αγωγιμότητα φύλλου στο σημείο αυτό είναι $G=G(V_g-V_x)$. Για ένα τρανζίστορ με ένα πλάτος καναλιού Z το στοιχείο έχει αντίσταση του $\partial x/ZG(V_g-V_x)$. Αν ρεύμα I_{sd} ρέει μεταξύ της πηγής και του απαγωγού, στο στοιχείο υπάρχει μια πτώση τάσης $\delta V_x=I_d \partial x/ZG(V_g-V_x)$. Δεδομένου ότι η συνολική πτώση τάσης μεταξύ της πηγής και του απαγωγού είναι V_d και το μήκος καναλιού είναι L , το ρεύμα προκύπτει:

$$I_{sd} = \left(\frac{Z}{L}\right) \int_0^{V_d} G(V_g - V_x) dV_x = \left(\frac{Z}{L}\right) \int_{V_g-V_d}^{V_g} G(V_g) dV_g \quad (2.7)$$



Η εξίσωση (2.7) αποτελεί αναδιατύπωση της συνηθισμένης εξίσωσης του MOSFET [97]. Κατά συνέπεια, αν η σάρωση τάσεων της πύλης σε χαμηλά V_d μετράται για τάσεις πύλης στο φάσμα $-R \leq V_g \leq +R$ και οι αγωγιμότητες φύλλου υπολογίζονται σαν συνάρτηση του V_g μπορεί να υπολογίσει κάθε τιμή ρεύματος για όλες τις τάσεις πύλης και απαγωγού στο τεταρτημόριο $-R \leq V_g \leq 0$ και $-R \leq V_d \leq 0$.

Αυτή η ανάλυση προϋποθέτει ότι η ευκινησία των φορέων φορτίου είναι ανεξάρτητη από το ηλεκτρικό πεδίο πηγής-απαγωγού. Έχει αναφερθεί ευκινησία εξαρτώμενη από το ηλεκτρικό πεδίο στα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου [99] για πεδία άνω των 10^5Vcm^{-1} .

- **Λόγος ON/OFF**

Για τις λογικές πύλες μια σημαντική παράμετρος είναι ο λόγος ON/OFF στο τεταρτημόριο $V_g < 0V$, $V_d < 0V$. Ορίζεται ως η αναλογία του ρεύματος σε ένα τρανζίστορ σε κατάσταση “ON” ($V_g < 0V$, $V_d < 0V$) προς το ρεύμα σε κατάσταση “OFF” ($V_g = 0V$, $V_d < 0V$) σε μια δεδομένη αρνητική τάση απαγωγού.

Σύμφωνα με το σχήμα 2.8, εξετάζεται ένα στοιχείο στη θέση x . Το επιφανειακό δυναμικό στη διεπιφάνεια ημιαγωγού-μονωτή θεωρείται $-V_x$. Αν $V_x > V_g$, τότε η πυκνότητα συσσωρευμένου φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας θα είναι $C_i(V_g - V_0 - V_x)$, όπου V_0 είναι μια μικρή τάση αντιστάθμισης (offset) της ενεργειακής διαφοράς του επιπέδου Fermi στον ημιαγωγό και της επαφής πύλης. Αυτή η τάση αντιστάθμισης είναι αμελητέα μικρή έναντι των χαρακτηριστικών τάσεων λειτουργίας των τρανζίστορ που εξετάζονται. Αν η πυκνότητα φορέων νόθευσης στον ημιαγωγό είναι N_A , η αντίσταση του στοιχείου είναι $dx/[N_A e \mu Z t + C_i(V_g - V_0 - V_x)Z]$, όπου το t είναι το πάχος του ημιαγωγού και το Z είναι το πλάτος του τρανζίστορ. Αν $V_x < V_g$, τότε δημιουργείται μία ζώνη απογύμνωσης W σύμφωνα με την εξίσωση (2.5), όπου το V_g αντικαθίσταται από $V_g - V_0 - V_x$. Αν ένα ρεύμα I_{sd} ρέει, η πτώση τάσης στο στοιχείο στη συσσώρευση δV_x είναι $I_{sd} dx [1/N_A e \mu Z t + 1/C_i \mu (V_g - V_0 - V_x)Z]$, και η πτώση τάσης στο απογυμνωμένο στοιχείο είναι $I_{sd} dx Z(t - W)N_A e \mu$, προκύπτει:

$$I_{sd} = \frac{Z}{L} \int_0^{V_x} N_A e t \mu + C_i \mu (V_g - V_0 - V_x) dV_x + \frac{Z}{L} \int_{V_x}^{V_d} (t - W) N_A e \mu dV_x \quad (2.8)$$



Αν ο ρόλος της απογύμνωσης κοντά στην επαφή απαγωγού αμεληθεί, προκύπτει η συνηθισμένη εξίσωση για το ρεύμα σε ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου:

$$I_{sd} = \frac{Z\mu C_i}{L} \left(V_g - V_0 - \frac{V_d}{2} \right) V_d + \frac{\sigma Z t}{L} V_d \quad (2.9)$$

Αν $V_g = V_d$ και υποθέτοντας πως $V_0 \ll V_g$:

$$I_{sd} = \frac{Z\mu C_i}{2L} V_g^2 + \frac{\sigma Z t}{L} V_g \quad (2.10)$$

Αν $V_g = 0$, η απογύμνωση εκτείνεται σε όλο το κανάλι (σχήμα 2.6). Δεδομένου πως είτε το V_d τείνει στο μηδέν ή το $2C_i^2/qN_A\epsilon_s$ τείνει στο μηδέν, δηλαδή υπάρχει πολύ υψηλό ποσοστό νόθευσης και αμελητέα απογύμνωση, η εξίσωση (2.8) εκφυλίζεται στην εξίσωση (2.11):

$$I_{sd} = \frac{Z\sigma t}{L} \quad (2.11)$$

η οποία είναι η εξίσωση (2.1).

Εάν η απογύμνωση δεν είναι αμελητέα, προκύπτει ένα μέγιστο του I_{sd} όταν το φιλμ είναι τελείως απογυμνωμένο στην επαφή αγωγού, το οποίο αντιστοιχεί στη τάση στραγγαλισμού V_p (pinch-off), από την εξίσωση (2.5):

$$V_p = \frac{qNT}{2C_s} \left(1 + 2 \frac{C_s}{C_i} \right) \quad (2.12)$$

οπότε το μέγιστο ρεύμα για $V_d \geq V_p$ είναι:

$$I_{sd} = \frac{Z\mu C_i}{L} \left(V_g - V_g - \frac{V_d}{2} \right) V_d + \frac{\sigma Z t}{L} V_d \quad (2.13)$$

Κατά συνέπεια, υπάρχουν δύο ακραία για το λόγο ON/OFF. Πρώτον, όταν ο ημιαγωγός είναι νοθευμένος σε υψηλό βαθμό και η απογύμνωση είναι αμελητέα:

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{\frac{Z\mu C_i}{2L} V_g^2 + \frac{\sigma Z t}{L} V_d}{\frac{\sigma Z t}{L} V_d} = 1 + \left(\frac{\mu}{\sigma} \right) \frac{C_i V_d}{2t} \quad (2.14)$$



και, δεύτερον, όταν ο ημιαγωγός είναι ελαφρώς νοθευμένος και η απογύμνωση είναι ολική:

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{\frac{Z\mu C_i}{2L} V_g^2 + \frac{\sigma Zt}{L} V_d}{\frac{Z\sigma q N_A t^2}{6LC_s} \left(1 + 3\frac{C_s}{C_i}\right)} = \frac{\frac{\mu C_i}{2} V_d^2 + \sigma V_d}{\frac{\sigma q N_A t^2}{6C_s} \left(1 + 3\frac{C_s}{C_i}\right)} \quad (2.15)$$

Αν $(\mu C_i/2)V_d^2 \gg \sigma V_d$ και $3C_s/C_i \gg 1$, η εξίσωση (2.15) μετατρέπεται στην (2.16):

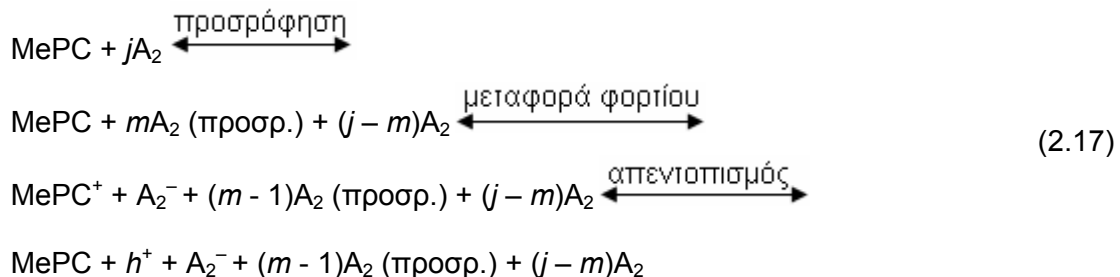
$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \left(\frac{\mu}{\sigma}\right) \frac{C_i^2}{qN_A t^2} V_d^2 \quad (2.16)$$

Από την εξίσωση (2.14) είναι σαφές ότι για την επίτευξη υψηλής αναλογίας ON/OFF θα πρέπει να επιδιωχθεί η χρήση λεπτών φιλμ ημιαγωγών, μονωτών με υψηλή πυκνότητα ανά μονάδα επιφάνειας και υλικών με υψηλή αναλογία ευκινησίας προς αγωγιμότητα. Από την εξίσωση (2.16) φαίνεται πως ελαφρώς νοθευμένα φιλμ θα ενισχύσουν περαιτέρω την αναλογία ON/OFF λόγω πολύ χαμηλών ρευμάτων OFF λόγω της απογύμνωσης.

2.2. Επίδραση του οξυγόνου

Πρότυπο της προσρόφησης αερίου

Ένα απλό πρότυπο που έχει προταθεί [100] για την αλληλεπίδραση των MePC με τα αέρια είναι το εξής: Μετά από την προσρόφηση αερίου, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το δακτύλιο της MePC στο προσροφημένο μόριο αερίου (A_2) και οι οπές στο φιλμ απεντοπίζονται:



όπου j είναι ο αριθμός των μορίων αερίου γύρω από το δακτύλιο φθαλοκυανίνης, m είναι ο αριθμός προσροφημένων μορίων από το μόριο φθαλοκυανίνης, και h^+ είναι η



ελεύθερη οπή, η οποία είναι υπεύθυνη για το ρεύμα. Διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ελεύθερων οπών αυξάνει το ωμικό ρεύμα [101] και η παρουσία του A_2^- στην επιφάνεια των υμενίων προκαλεί μια κάμψη των ζωνών.

Η έκθεση, λοιπόν, των λεπτών υμενίων MePC στον αέρα του περιβάλλοντος έχει μια δραστική επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες των OFET σε σύγκριση με εκείνα που παρασκευάζονται και μετρούνται στο κενό. Ενώ για $V_g=0$ υπό κενό παρατηρείται ένα αμελητέο ρεύμα, με την έκθεση στον αέρα το ρεύμα αυτό έχει σημαντικές τιμές.

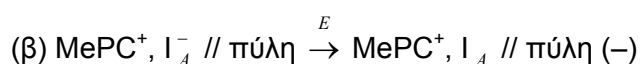
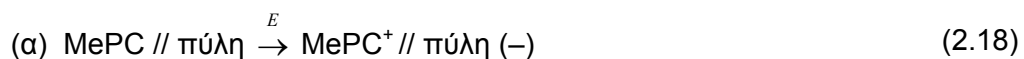
Οι διάφοροι κλασικοί μηχανισμοί που ανταγωνίζονται για $V_g=0$ είναι οι εξής [84]:

- Εγγενής δημιουργία φορέων φορτίου, που είναι μία διαδικασία αμελητέα σε θερμοκρασία δωματίου για πειράματα που πραγματοποιούνται υπό κενό.
- Εξωγενής δημιουργία φορέων φορτίου. Νόθευση από τον αέρα, με το O_2 ή χημικώς συγγενικά είδη (2.17).
- Σε αρκετά υψηλές τάσεις V_d , είναι δυνατή η έγχυση φορέων φορτίου από τα ηλεκτρόδια. Η πιθανότητα της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο μοριακό υλικό ή αντίστροφα εξαρτάται από την διαφορά ενέργειας μεταξύ του επιπέδου Fermi του μετάλλου και των επιπέδων HOMO και LUMO των μεταλλοφθαλοκυανινών.

Για $V_g < 0$, ο μηχανισμός δημιουργίας φορέων φορτίου που ισχύει είναι η παραγωγή θετικών φορτίων ($MePC^+$) στο μοριακό στρώμα.

Δεδομένου ότι ο αέρας αυξάνει τη συγκέντρωση των $MePC^+$ στο φιλμ των μεταλλοφθαλοκυανινών, αρνητική τάση πύλης θα αυξήσει περαιτέρω τη συγκέντρωση αυτή ή θα εξουδετερώσει τις ιονισμένες οξειδωτικές ακαθαρσίες I_A .

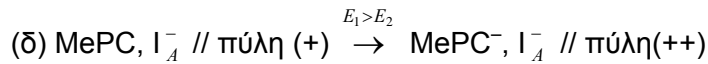
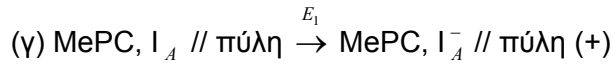
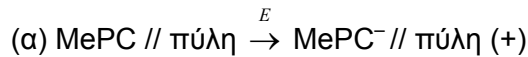
$$V_g < 0$$



Για $V_g > 0$, σχηματίζεται ο ίδιος τύπος ιοντικών ειδών και η τάση κατωφλίου V_{th} αντιστοιχεί στο συνολικό ιονισμό των ακαθαρσιών που δρουν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων.



$$V_g > 0$$



Η αντίδραση (δ) αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός καναλιού, καθώς η αγωγιμότητα κοντά στη διεπιφάνεια διέπεται από φορείς μειονότητας.

2.3. Βασικές διαδικασίες αγωγιμότητας

Θα αναφερθούν οι ηλεκτρονικές διαδικασίες αγωγιμότητας που παρατηρούνται στα λεπτά υμένα φθαλοκυανινών. Ένα εκ των σημαντικότερων ερωτημάτων στα οργανικά λεπτά υμένα είναι το κατά πόσο ισχύει το πρότυπο της θεωρίας ζωνών. Μια κοινή εμπειρική μέθοδος [71] εν προκειμένω είναι η χρήση της τιμής ευκινησίας $10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, άνω της οποίας η θεωρία ζωνών θεωρείται εφαρμόσιμη και κάτω από την οποία η αγωγιμότητα πραγματοποιείται με άλματα φορτίου από ένα κέντρο φορτίου σε άλλο κέντρο φορτίου (μεταπήδηση, hopping) θεωρείται ως πιο κατάλληλη. Για πολύ χαμηλές τιμές ευκινησίας, της τάξης των $10^{-10} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, η μέση ελεύθερη διαδρομή (free path) είναι τάξεις μεγέθους μικρότερο από τη διαμοριακή απόσταση και δε μπορούν να ισχύουν οι συνήθεις θεωρίες των ζωνών ή της μεταπήδησης.

Στην περίπτωση που τα υμένα φθαλοκυανινών περιέχονται μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων, το ηλεκτρικό πεδίο είναι σημαντικό ακόμη και όταν εφαρμόζονται σχετικά χαμηλές τάσεις. Παραδείγματος χάριν, σε ένα φιλμ πάχους $1 \mu\text{m}$ που υποβάλλεται σε τάση μόλις 10V ασκείται μέσο ηλεκτρικό πεδίο 10^7 V/m . Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας υψηλών πεδίων των λεπτών διηλεκτρικών βρίσκουν εφαρμογή και στα λεπτά φιλμ φθαλοκυανινών [102].

Πολύ σημαντική παράμετρος είναι επίσης ο τύπος ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται, καθώς μπορεί να επηρεάσει πολύ τον τύπο αγωγιμότητας. Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας διαιρούνται σε αυτούς που αναπτύσσονται στον κυρίως



όγκο του υλικού (bulk-limited) και σε αυτούς που εξαρτώνται από τη φύση των ηλεκτροδίων (electrode-limited) [102]. Στην πρώτη περίπτωση αγωγιμότητας, οι φορείς του φορτίου παράγονται στον κυρίως όγκο (bulk) του υλικού και ο ρόλος των ηλεκτροδίων είναι απλώς να εφαρμόσουν ένα δυναμικό προκειμένου να παραχθεί ρεύμα. Στην αγωγιμότητα που εξαρτάται από τη φύση των ηλεκτροδίων, η διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του μονωτή ή του ημιαγωγού αποτελεί ένα φράγμα δυναμικού που περιορίζει σημαντικά το ρεύμα. Γενικά, οι επαφές μπορούν να είναι είτε ωμικές είτε να παρουσιάζουν φράγμα δυναμικού, γνωστές και ως Schottky. Στις ωμικές επαφές η κάμψη των ενεργειακών ζωνών στη διεπαφή με το ηλεκτρόδιο είναι τέτοια ώστε υπάρχει δεξαμενή φορέων στην περιοχή της επαφής και αποκαλείται περιοχή συσσώρευσης (accumulation region). Αυτή η δεξαμενή φορέων είναι σε θέση να προσφέρει φορείς στο υλικό, όπως επιβάλλει η τάση. Αντιστρόφως, στις επαφές Schottky σχηματίζεται περιοχή απογύμνωσης (depletion region) και οι φορείς πρέπει για να υπερνικήσουν ένα φράγμα δυναμικού μεταξύ του επιπέδου Fermi της μεταλλικής επαφής και των ζωνών αγωγιμότητας ή σθένους στο μονωτή ή τον ημιαγωγό. Δε μπορούν, όμως να εφαρμοστούν αβίαστα οι σχετικές τιμές του έργου εξαγωγής της επαφής και του μονωτή ή του ημιαγωγού, αφού συχνά εμφανίζονται διεπιφανειακές καταστάσεις (surface states) [71]. Αυτές οφείλονται συνήθως σε ακόρεστους δεσμούς και ακαθαρσίες στη διεπιφάνεια και μεταβάλλουν σημαντικά τη μορφή και το ύψος του ενδιάμεσου φράγματος.

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται συνοπτικά οι τύποι αγωγιμότητας που παρατηρούνται στα λεπτά υμένα φθαλοκυανινών, μαζί με τις σχετικές βασικές εξισώσεις και την εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος (ή του ρεύματος) από την τάση ή/και τη θερμοκρασία σε κάθε περίπτωση.

2.3.1. Αγωγιμότητα περιοχής φορτίων χώρου

Η αγωγιμότητα περιοχής φορτίων χώρου (space-charge-limited conductivity, SCLC) είναι αναμφισβήτη η σημαντικότερη διαδικασία αγωγιμότητας στα λεπτά υμένα φθαλοκυανινών και έχει παρατηρηθεί σε πολλά διαφορετικά υλικά. Η SCLC εμφανίζεται μόνο όταν το εγχέον (injecting) ηλεκτρόδιο είναι ωμική επαφή και επομένως είναι διαθέσιμη μια δεξαμενή φορέων. Σε χαμηλές τάσεις η συγκέντρωση θερμικά παραγόμενων φορέων υπερβαίνει την εγχεόμενη συγκέντρωση, και η πυκνότητα ρεύματος J δίνεται από μια μορφή του νόμου του Ohm:



$$J = p_0 e \mu \frac{V}{d} \quad (2.20)$$

όπου p_0 είναι η συγκέντρωση των θερμικώς παραγόμενων φορέων (οπές στην περίπτωση των περισσότερων φθαλοκυανινών που είναι γενικά p -τύπου), e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, μ είναι η ευκινησία των φορέων, V είναι η εφαρμοζόμενη τάση και d είναι το πάχος του υμενίου. Όταν εφαρμόζονται ωμικές επαφές, οι φορείς πλειονότητας μπορούν να εγχυθούν στο υλικό και όταν η εγχυμένη συγκέντρωση φορέων υπερβεί τη θερμικά παραγόμενη συγκέντρωση, υπερισχύει το ρεύμα SCLC. Εντούτοις, η ύπαρξη παγίδων μέσα στα ατελή υλικά εξωγενούς αγωγιμότητας έχει την τάση να ακινητοποιεί ένα μεγάλο ποσοστό των εγχεόμενων φορέων. Αν οι παγίδες είναι κοντά στη ζώνη σθένους και σε διακριτή ενέργεια E_t επάνω από τη ζώνη, το SCLC δίνεται από την εξίσωση (2.21).

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.21)$$

όπου το ε_r είναι η σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα (permittivity) του υλικού, ε_0 είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και θ είναι η αναλογία του ελεύθερου φορτίου προς το παγιδευμένο και δίνεται από την εξίσωση (2.22).

$$\theta = \frac{N_v}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2.22)$$

όπου N_v είναι η ενεργή πυκνότητα καταστάσεων (states) στη ζώνη σθένους, $N_{t(s)}$ είναι η συγκέντρωση παγίδων που έχουν ενέργεια E_t , k είναι η σταθερά Boltzmann και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Είναι σαφές ότι υπάρχει μια μετάβαση μεταξύ των δύο μηχανισμών αγωγιμότητας όπως περιγράφονται από τις εξισώσεις (2.20) και (2.21), η οποία εμφανίζεται σε μια μεταβατική τάση V_t , όπου η συγκέντρωση των εγχεόμενων φορέων καταφέρνει να υπερκεράσει τη συγκέντρωση των θερμικά παραγόμενων φορέων. Αυτή η τάση έχει τη μορφή της εξίσωσης (2.23):

$$V_t = \frac{8ep_0 d^2}{9\theta \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.23)$$

Εντούτοις, το επίπεδο με τις παγίδες αντικαθίσταται συχνά από μια εκθετική διανομή των παγίδων $P(E)$ που περιγράφεται από τη σχέση (2.24):



$$P(E) = P_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT_t}\right) \quad (2.24)$$

όπου $P(E)$ είναι η συγκέντρωση παγίδων ανά μοναδιαία ενεργειακή δέσμη σε ενέργεια E επάνω από την ζώνη σθένους, P_0 είναι η τιμή του $P(E)$ στην άκρη της ζώνης σθένους και $T_t > T$ είναι μια παράμετρος θερμοκρασίας που χαρακτηρίζει τη διανομή. Έχει αποδειχθεί [71] πως η συνολική συγκέντρωση παγίδων $N_{t(e)}$ που απαρτίζουν τη διανομή είναι:

$$N_{t(e)} = P_0 k T_t \quad (2.25)$$

και η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την εξίσωση 2.26:

$$J = e \mu N_v \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e P_0 k T_t} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (2.26)$$

Αυτή η έκφραση προβλέπει μια εκθετική εξάρτηση του J από την τάση V με εκθέτη $n=l+1$, όπου το l αναπαριστά την αναλογία T_t/T . Ανάλογα με την εξίσωση (2.23) υπάρχει επίσης μια τάση μετάβασης μεταξύ της ωμικής αγωγιμότητας και της SCLC που διέπεται από εκθετική διανομή παγίδων. Σε αυτήν την περίπτωση η τάση μετάβασης δίνεται από την εξίσωση (2.27).

$$V_t = \left(\frac{p_0}{N_v} \right)^{1/l} \frac{e P_0 k T_t d^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.27)$$

Βάσει αυτών των σχέσεων για το SCLC όταν διέπεται από εκθετική διανομή παγίδων, οι μετρήσεις του J σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για σταθερή εφαρμοζόμενη τάση στην περιοχή SCLC, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να καθοριστούν η ευκινησία και η συγκέντρωση των παγίδων [71]. Αν τα δεδομένα σχεδιαστούν σε γράφημα $\log_{10} J$ προς $1/T$, οι καμπύλες πρέπει να είναι γραμμικές και με προεκβολή στις αρνητικές τιμές του $1/T$ πρέπει όλες να τέμνονται σε ένα κοινό σημείο ανεξάρτητα από την εφαρμοζόμενη τάση. Οι συντεταγμένες αυτού του σημείου δίνονται από τις σχέσεις (2.28):

$$\log_{10} J = \log_{10} \left(\frac{e \mu d N_v N_{t(e)}}{\epsilon_r \epsilon_0} \right) \quad \frac{1}{T} = -\frac{1}{T_t} \quad (2.28)$$

Οι κλίσεις των ευθειών είναι:



$$\frac{d(\log_{10} J)}{d(1/T)} = T_t \log_{10} \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 V}{ed^2 N_{t(e)}} \right) \quad (2.29)$$

και η τομή του $\log_{10} J_0$ στον άξονα $\log_{10} J$ δίνεται από την εξίσωση (2.30).

$$\log_{10} J_0 = \log_{10} \left(\frac{e\mu N_v V}{d} \right) \quad (2.30)$$

Αυτό το σύνολο εξισώσεων έχει χρησιμοποιηθεί στον καθορισμό της ευκινησίας και της συγκέντρωσης των παγίδων σε διάφορα υλικά που παρουσιάζουν αυτή την μορφή του SCLC και ειδικότερα στις λεπτές ταινίες των φθαλοκυανινών, παραδείγματος χάριν της CuPC και της PbPC τρικλινούς πλέγματος (πίνακας 2.1). Οι εξισώσεις (2.21) ως (2.30) σχετικά με τη SCLC αγωγιμότητα αφορούν έγχυση ενός είδους φορέων.

Δομή διάταξης	ρ_0 (m^{-3})	N_t (m^{-3})	T_t (K)
Au CuPC Au	$9,1 \times 10^{15}$	$4,0 \times 10^{23}$	750
In CuPC In	$5,0 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{23}$	1421
Ag H ₂ PC Ag	$1,2 \times 10^{15}$	$1,0 \times 10^{22}$	767
Au PbPC Au	$1,6 \times 10^{16}$	$5,0 \times 10^{25}$	610
Au NiPC Au	$3,2 \times 10^{15}$	$2,9 \times 10^{22}$	1823
Au CoPC Au	$3,0 \times 10^{16}$	$1,0 \times 10^{24}$	885

Πίνακας 2.1: Τιμές συγκέντρωσης θερμικώς παραγόμενων οπών ρ_0 και της συνολικής συγκέντρωσης παγίδων N_t για διάφορες δομές όπου οι φθαλοκυανίνες περικλείονται στα ηλεκτρόδια (δομή σάντουιτς), χρησιμοποιώντας SCLC μετρήσεις [66, 71, 82, 93, 94]. T_t είναι η παράμετρος θερμοκρασίας για εκθετική κατανομή παγίδων.

2.3.2. Poole- Frenkel αγωγιμότητα

Μια άλλη διαδικασία αγωγιμότητας η οποία διέπεται από τις ιδιότητες που αναπτύσσονται στον κυρίως όγκο του υλικού είναι ο μηχανισμός Poole-Frenkel (Poole-Frenkel effect). Πρόκειται για τη μείωση του φραγμού (δυναμικού) Coulomb μεταξύ των φορέων που καταλαμβάνουν θέσεις σε ενεργειακές στάθμες ατελειών (impurity levels) και την άκρη της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους. Όταν ένας φορέας παγιδεύεται σε ένα κέντρο, είναι ανίκανος να συμβάλει στην αγωγιμότητα έως ότου



υπερνικήσει ένα φράγμα δυναμικού ϕ και να προαχθεί σε μια από τις ελεύθερες ζώνες. Παρουσία ενός υψηλού ηλεκτρικού πεδίου το πεδίο μειώνεται κατά ένα ποσό eFx όπου e είναι το φορτίο ηλεκτρονίου, F είναι το εφαρμοζόμενο πεδίο και x είναι η απόσταση από το κέντρο. Αυτό οδηγεί σε μείωση του φράγματος δυναμικού κατά ένα ποσό $\Delta\phi_{PF}$ που εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο σύμφωνα με τη σχέση (2.31).

$$\Delta\phi_{PF} = \beta_{PF} F^{1/2} \quad (2.31)$$

όπου

$$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.32)$$

είναι ο Poole-Frenkel συντελεστής μείωσης πεδίου (η μονάδα για αυτήν την ποσότητα στο SI είναι $\text{Jm}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$). Η πυκνότητα ρεύματος περιγράφεται από τη σχέση (2.33).

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2}}{kT} \right) \quad (2.33)$$

όπου $J_0 = \sigma_0 F$ είναι η πυκνότητα ρεύματος για μικρές τιμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, $F = V/d$:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}} \right) \quad (2.34)$$

Επομένως, από ένα γραμμικό γράφημα του $\log J$ προς $V^{1/2}$ μπορεί να ληφθεί μία τιμή του συντελεστή μείωσης πεδίου και να συγκριθεί με τη θεωρητική τιμή όπως προβλέπεται από την εξίσωση (2.31). Αν ληφθεί υπόψη και ο προεκθετικός παράγοντας, τότε χρειάζεται ένα γραμμικό γράφημα του $\log(J/V)$ προς $V^{1/2}$.

Παρουσία διαφόρων συνδυασμών κέντρων, όπως δοτών και παγίδων, έχουν προταθεί διάφορες τροποποιημένες εκδόσεις της εξίσωσης (2.33) για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος [102]. Για την εξάρτηση της αγωγιμότητας Poole-Frenkel, παρουσία ανομοιόμορφου ηλεκτρικού πεδίου το οποίο έχει μέγιστη τιμή $\alpha^2 F$, όπου F είναι η μέση τιμή του πεδίου, ισχύει η εξίσωση (2.35) [103]:

$$J = \frac{2J_0 kT}{\alpha\beta_{PF} F^{1/2}} \exp\left(\frac{\alpha\beta_{PF} F^{1/2}}{kT} \right) \quad (2.35)$$



2.3.3. Αγωγιμότητα με μεταπήδηση φορτίου

Η αγωγιμότητα με άλματα φορτίου από ένα κέντρο φορτίου σε άλλο κέντρο φορτίου (μεταπήδηση, hopping) είναι διαδεδομένη στα μη-κρυσταλλικά υλικά και έχει παρατηρηθεί σε λεπτά υμένα (FePC)Κ (φθαλοκυανίνες σιδήρου συνεξαχλωμένες με κάλιο) και τρικλινούς PbPC [71]. Σε τέτοια υλικά η έλλειψη εκτεταμένης τάξης προκαλεί ένα φαινόμενο γνωστό ως εντοπισμό, στο οποίο τα ενεργειακά επίπεδα δεν εισχωρούν το ένα στο άλλο, ιδιαίτερα στην περιοχή των ακρών των ενεργειακών ζωνών. Σαν αποτέλεσμα, για να μετακινηθούν οι φορείς μέσα στο υλικό και να συμβάλλουν στην αγωγιμότητα, πρέπει να προχωρήσουν με μία σειρά αλμάτων από τη μία εντοπισμένη ενεργειακή κατάσταση στην άλλη. Η μεταπήδηση εμφανίζεται μεταξύ διάφορων εντοπισμένων ενεργειακών επιπέδων όταν είναι διαθέσιμη ενέργεια (συνήθως θερμική). Εντούτοις, δεδομένου ότι τα εντοπισμένα επίπεδα είναι συνήθως πολύ κοντά σε ενέργεια, η θερμική ενέργεια που απαιτείται είναι πολύ μικρή και επομένως η διαδικασία μπορεί να εμφανιστεί σε πολύ μικρές θερμοκρασίες όταν αποκλείονται άλλες διαδικασίες αγωγιμότητας. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί εμφανιστεί αγωγιμότητα, καθώς είναι δυνατή η θερμική διέγερση των φορέων στις άκρες ζωνών. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου η διαθέσιμη θερμική ενέργεια είναι λιγότερη, μπορεί να εμφανιστεί μεταπήδηση. Υπάρχουν διάφορες περιοχές μεταπήδησης, όπως η μεταπήδηση σε κοντινότερες περιοχές, που είναι και το πιο προφανές, και η μεταπήδηση μεταβλητής ακτίνας. Στην τελευταία περίπτωση, η μεταπήδηση φορτίου πραγματοποιείται σε μία πιο απομακρυσμένη περιοχή, όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων είναι χαμηλότερη. Για μεταπήδηση μεταβλητής ακτίνας η αγωγιμότητα αναμένεται να ακολουθεί την εξίσωση (2.36) [71]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right)^{1/4} \quad (2.36)$$

όπου σ_0 και A είναι σταθερές. Το διάγραμμα του $\log\sigma$ προς $T^{-1/4}$ είναι γραμμικό με αρνητική κλίση.

2.3.4. Αγωγιμότητα φαινομένου σήραγγας

Η αγωγιμότητα φαινομένου σήραγγας (tunneling) ισχύει συνήθως μόνο για πολύ λεπτά υμένα, πάχους λιγότερο από περίπου 10nm, όταν υποβάλλονται σε υψηλό ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως δεν έχει παρατηρηθεί εκτεταμένα στις φθαλοκυανίνες εξ



αιτίας των συνήθως παχύτερων υμενίων. Το φαινόμενο σήραγγας είναι ένα κβαντικομηχανικό φαινόμενο στο οποίο η κυματοσυνάρτηση του φορέα εξασθενεί μόνο περιορισμένα από το λεπτό φράγμα δυναμικού, έτσι ώστε ο φορέας έχει πεπερασμένη πιθανότητα ύπαρξης στην αντίθετη πλευρά του φράγματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις φθαλοκυανινών, όταν το ηλεκτρικό πεδίο στο φράγμα είναι αρκετά υψηλό ώστε να μειώσει το πλάτος του, μετρούμενο στο επίπεδο Fermi, σε περίπου 5nm, χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη έκφραση Fowler-Nordheim, η οποία μπορεί να ισχύσει για διέλευση με μηχανισμό σήραγγας μέσω της διεπιφανειακής περιοχής πάχους d_t [71]. Υπό αυτές τις προϋποθέσεις, η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται από την τάση και το πάχος του φράγματος σύμφωνα με την σχέση (2.37).

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \phi d_t^2} \exp\left(-\frac{8\pi(2m)^{1/2} \phi^{3/2} d_t}{3ehV}\right) \quad (2.37)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck, ϕ και d_t είναι το ύψος του φράγματος και το ενεργό πάχος αντίστοιχα του φράγματος και m είναι η μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου.

2.3.5. Αγωγιμότητα φαινόμενου Schottky

Η μείωση του φράγματος δυναμικού στο εγχέον ηλεκτρόδιο από το πεδίο χαρακτηρίζεται ως φαινόμενο Schottky και είναι παρόμοιο με το φαινόμενο Poole-Frenkel. Αυτό το είδος αγωγιμότητας παρουσιάζεται όταν το υμένιο είναι πολύ παχύ για να παρουσιαστεί το φαινόμενο σήραγγας. Το φράγμα δυναμικού στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού μειώνεται κατά ένα ποσό $\Delta\phi_s$ το οποίο δίνεται από την (2.38).

$$\Delta\phi_s = \beta_s F^{1/2} \quad (2.38)$$

όπου

$$\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (2.39)$$

είναι ο συντελεστής μείωσης πεδίου κατά Schottky. Συγκρίνοντας με την εξίσωση (2.32), είναι σαφές ότι $\beta_{PF} = 2\beta_s$. Η βασική εξίσωση θερμοϊονικής εκπομπής του Richardson (εξίσωση 2.40) προβλέπει την πυκνότητα ρεύματος λόγω της εκπομπής



$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (2.40)$$

φορέων σε ένα φράγμα ύψους ϕ σε θερμοκρασία T . A είναι η σταθερά Richardson, η οποία έχει τιμή $1,2 \times 10^6 \text{ A/m}^2$. Η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται μόνο από το ύψος του φράγματος και τη θερμοκρασία και δεν εξαρτάται από την ασκούμενη τάση. Αν ϕ_0 είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού σε μηδενική τάση, το μειωμένο φράγμα δυναμικού ϕ είναι $\phi = \phi_0 - \Delta\phi_s$, οπότε η εξίσωση (2.40) δίνει:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s F^{1/2}}{kT}\right) \quad (2.41)$$

ή

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (2.42)$$

Ουσιαστικά, λοιπόν, τα φαινόμενα Schottky και Poole-Frenkel μπορούν να διακριθούν από τη μετρούμενη τιμή του συντελεστή μείωσης πεδίου, ο οποίος στην περίπτωση του Poole-Frenkel είναι διπλάσιος από ότι στην περίπτωση Schottky.

2.3.6. Αγωγιμότητα διοδικού τύπου

Στις φθαλοκυανίνες έχει επίσης παρατηρηθεί αγωγιμότητα διοδικού τύπου. Το φαινόμενο Schottky αντιστοιχεί στη ροή φορέων σε μία διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού υπό ανάστροφη πόλωση όταν το κυρίαρχο φαινόμενο που ελέγχει τη ροή του ρεύματος είναι η μείωση του φράγματος Schottky υπό την επίδραση πεδίου. Αν όμως η τάση εφαρμόζεται στην αντίθετη φορά, δηλαδή υπό ορθή πόλωση, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται σύμφωνα με την εξίσωση (2.43) που ισχύει για τις διόδους.

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (2.43)$$

όπου J_s , είναι η πυκνότητα ρεύματος για κορεσμό:

$$J_s = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right) \quad (2.44)$$

όπου το A^{**} είναι η ενεργός σταθερά Richardson, ϕ_b είναι το ύψος εμποδίων και η είναι ο παράγοντας ιδανικότητας (quality ή ideality factor) της διόδου, ο οποίος



εισάγεται για να προβλέψει τα φαινόμενα επανασύνδεσης φορέων. Προφανώς, για ένα δείγμα με δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια που έρχονται σε επαφή με ένα υμένιο φθαλοκυανίνης υπάρχουν δύο επαφές μετάλλου-ημιαγωγού. Γενικά, η μία από τις δύο επαφές ελέγχει την αγωγιμότητα και ανάλογα με το αν αυτή είναι ορθά ή ανάστροφα πολωμένη, καθορίζεται η μορφή της αγωγιμότητας.

Πρέπει να αναφερθεί πως σε πολλές περιπτώσεις είναι πολύ δύσκολο να γίνει διάκριση μεταξύ των μηχανισμών, παραδείγματος χάριν των μηχανισμών Schottky και Poole-Frenkel, αν μελετηθεί μόνο η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει της τάσης.

Κεφάλαιο

3

Μελέτη Ολιγομερικών Κρυσταλλικών Υλικών για Εφαρμογές σε Οργανικά Transistors

3.1.	Εισαγωγή	62
3.2.	Κατασκευή διατάξεων	63
	3.2.1. Υποστρώματα και ηλεκτρόδια	63
	3.2.2. Υποστρώματα με ηλεκτρόδια πάνω στο μονωτή	63
	3.2.3. Υποστρώματα με ηλεκτρόδια πάνω στο ενεργό κανάλι	66
3.3.	Μη υποκατεστημένες Φθαλοκυανίνες Μετάλλων	67
	3.3.1. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως οργανικό κανάλι	67
	3.3.2. Εναπόθεση του οργανικού καναλιού	67
	3.3.3. Μελέτη διατάξεων με ενεργό κανάλι Φθαλοκυανίνες	73
3.4.	Σουλφονωμένες Φθαλοκυανίνες	80
	3.4.1. Γενικά – Χρήση διαλυτών υλικών ως ενεργά κανάλια	80
	3.4.2. Διαδικασία σουλφούρωσης	82
	3.4.3. Οπτικές μετρήσεις	85
	3.4.4. Ανάλυση με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS)	91
	3.4.5. Επιφάνεια των δειγμάτων – εξέταση με SEM και XRD	96
	3.4.6. Αισθητήρες αερίων	98
	3.4.7. Οργανικά τρανζίστορ	99
3.5.	Ερμηνεία της λειτουργίας των τρανζίστορ υποκατεστημένων μεταλλοφθαλοκυανινών σε χαμηλές τάσεις - ο ρόλος των ιόντων	108
3.6.	Γήρανση των διατάξεων	111
3.7.	Φθαλοκυανίνες Μετάλλων υποκατεστημένες με Σουλφοναμίδια	112
	3.7.1. Πειραματική διαδικασία	112
	3.7.2. Αποτελέσματα	113



3.1. Εισαγωγή

Εξετάζεται η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν μοριακά υλικά (φθαλοκυανίνες μετάλλων και σουλφονικά άλατα φθαλοκυανινών μετάλλων με νάτριο) σαν ενεργό στοιχείο μικροηλεκτρονικών διατάξεων.

Καθώς ο πρωταρχικός σκοπός της μελέτης των υλικών είναι να αποτιμηθεί η ικανότητά τους να δημιουργήσουν ένα ενεργό κανάλι, θεωρείται σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν υποστρώματα βασισμένα στην τεχνολογία του πυριτίου για τα υπόλοιπα στοιχεία του MISFET. Χρησιμοποιούνται βαρέως νοθευμένα n^{++} δισκία πυριτίου σαν επαφή πύλης με διηλεκτρικό διοξειδίου του πυριτίου πάνω στο οποίο αποτίθενται ηλεκτρόδια από χρυσό, ο οποίος συμπεριφέρεται ικανοποιητικά ως ωμική επαφή με το οργανικό υλικό. Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται υποστρώματα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου. Τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού σχηματίζονται με τη βοήθεια λιθογραφίας.

Οι φθαλοκυανίνες μετάλλων είναι μακροκυκλικές ενώσεις που έχουν δομή δακτυλίων με εναλλασσόμενα άτομα άνθρακα-αζώτου. Λόγω της κρυσταλλικής τους δομής, προσφέρουν καλά χαρακτηριστικά και θέτουν υποψηφιότητα για χρήση σε οργανικά τρανζίστορ. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν παρουσιάζουν ενδιαφέρον και ανοίγουν μία νέα προοπτική για εφαρμογές σε διατάξεις που χρησιμοποιούνται στη Μικροηλεκτρονική.

3.2. Κατασκευή διατάξεων

3.2.1. Υποστρώματα και ηλεκτρόδια

Οι απαιτήσεις που οδηγούν στην επιλογή ενός υποστρώματος, έχουν να κάνουν κυρίως με τους εξής παράγοντες:

- Ομοιόμορφο και λεπτό φιλμ
- Κρυστάλλωση της ουσίας
- Πάχος του διηλεκτρικού

Οι τύποι των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται είναι δύο:

- πάνω στο μονωτή (bottom-contact, σχήμα 3.1(α)) και
- πάνω στο ενεργό κανάλι (top-contact, σχήμα 3.1(β))



Σχήμα 3.1: Ηλεκτρόδια (α) πάνω στο μονωτή και (β) πάνω στο ενεργό κανάλι.

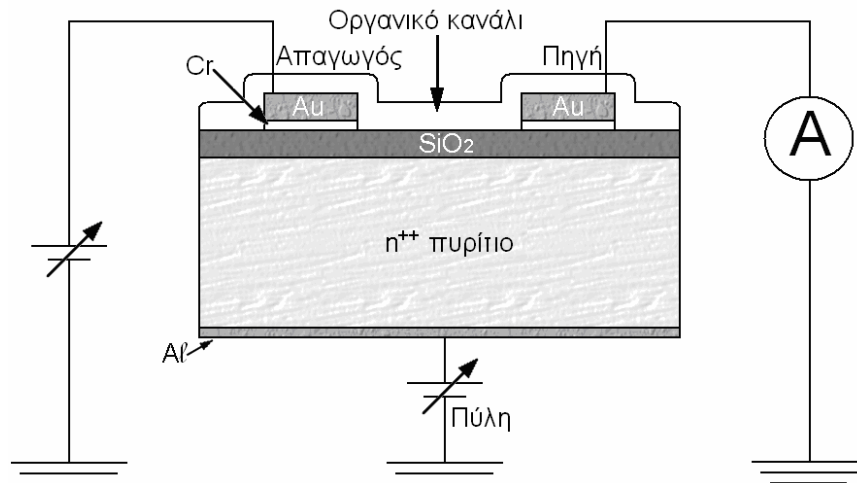
Κάθε υπόστρωμα, πριν τη χρήση του, ελέγχεται για πιθανές διαρροές εφαρμόζοντας τάσεις πύλης ως 50 V και μετρώντας το ρεύμα πηγής – απαγωγού, καθώς και με μετρήσεις του ρεύματος πηγής – πύλης. Σε κάθε περίπτωση, δεν λαμβανόταν ένταση ρεύματος πάνω από τα όρια θορύβου του pico-αμπερομέτρου Hewlett Packard 4140B που χρησιμοποιείται.

3.2.2. Υποστρώματα με ηλεκτρόδια πάνω στο μονωτή (bottom-contact)

Ο πρωταρχικός σκοπός της μελέτης των υλικών είναι να αποτιμηθεί η ικανότητά τους να δημιουργήσουν ένα ενεργό κανάλι. Θεωρήθηκε, λοιπόν, σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν υποστρώματα βασισμένα στην τεχνολογία του πυριτίου για τα υπόλοιπα στοιχεία του MISFET (σχήμα 3.2). Βαρέως νοθευμένα n^{++} δισκία πυριτίου

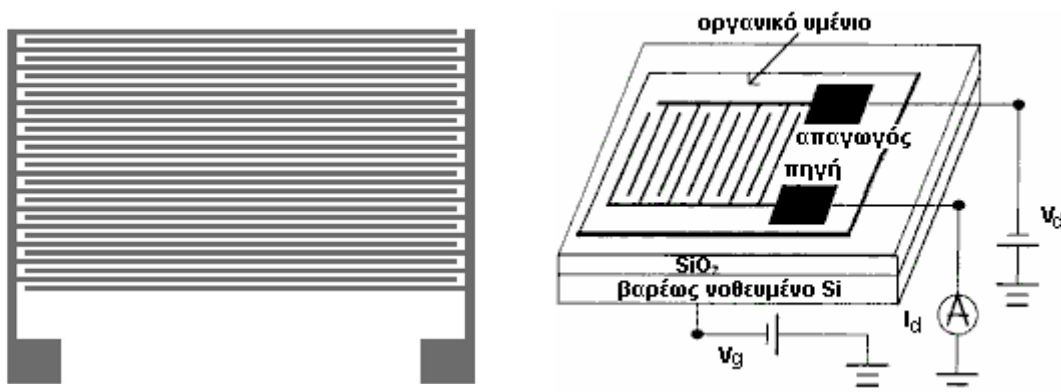


χρησιμοποιήθηκαν ως επαφή πύλης. Ακολούθως, αναπτύχθηκε μονωτικό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου (40 ως 100nm) πάνω στο οποίο αποτέθηκαν 10nm χρωμίου με καθοδική ιοντοβολή (magnetron sputtering). Τα ηλεκτρόδια είναι από χρυσό 80nm, πάλι με καθοδική ιοντοβολή, διότι ο χρυσός έχει έργο εξαγωγής (work function) 5,3eV, ενώ οι οργανικές ουσίες που μελετάμε 4eV. Συμπεριφέρονται, λοιπόν, ικανοποιητικά ως ωμικές επαφές. Οι επαφές πηγής (source) και απαγωγού (drain) σχηματίζονται με τη βοήθεια λιθογραφίας.



Σχήμα 3.2: Η διάταξη που χρησιμοποιείται.

Η γεωμετρία των επαφών είναι αλληλεπικαλυπτόμενη (interdigitated, σχήμα 3.3). Μικραίνει έτσι κατά πολύ η επιφάνεια της διάταξης, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα να συναντηθεί κάποια ατέλεια στο SiO₂, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε ρεύματα διαφυγής μεταξύ της επαφής και της πύλης και ταυτόχρονα αυξάνει ο λόγος μήκους καναλιού προς πλάτος επαφής (Z/L), ώστε τα οργανικά υμένια να εξεταστούν για διαφορετικές διατάξεις. Οι αποστάσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόδια είναι 2μm, 5μm, 10μm και 30μm.



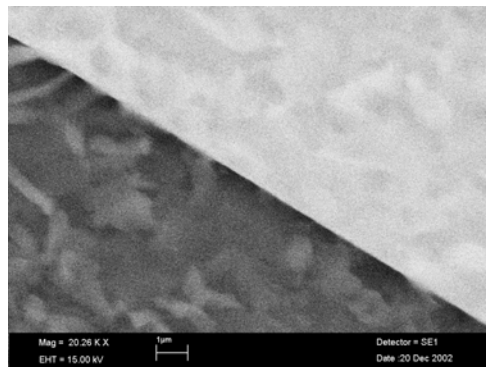
Σχήμα 3.3: Τα αλληλεπικαλυπτόμενα ηλεκτρόδια.

Η διάταξη ολοκληρώνεται με την εναπόθεση του οργανικού καναλιού.

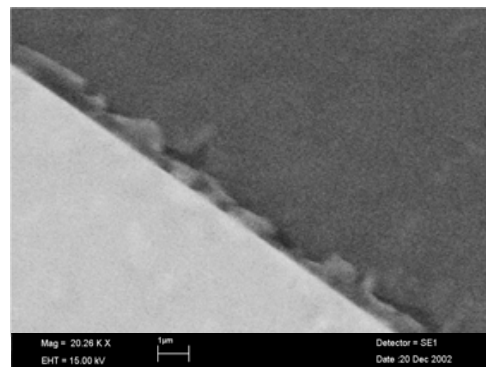


Στις διατάξεις που χρησιμοποιούνται μεταλλοφθαλοκυανίνες, είτε διαλυτές ή εξαχνούμενες, σαν ενεργό κανάλι, τα ηλεκτρόδια πάνω στο μονωτή συμπεριφέρονται εξαιρετικά και χρησιμοποιούνται κατ' αποκλειστικότητα.

Όσον αφορά τις περιπτώσεις των Βάσεων Schiff, όμως, τα ηλεκτρόδια πάνω στο μονωτή δημιουργούν προβλήματα ασυνέχειας του κρυσταλλικού φιλμ (σχήμα 3.4). Σαν συνέπεια, οι διατάξεις αυτές δεν συμπεριφέρονται ικανοποιητικά και το ρεύμα είναι στα όρια του θορύβου.



(α)



(β)

Σχήμα 3.4: Ασυνέχεια του κρυσταλλικού φιλμ στα bottom-contact ηλεκτρόδια:

(α) χωρίς HMDS primer και (β) με HMDS primer.

Η χρήση primers (HMDS) δεν βελτιώνει την κατάσταση (σχήμα 3.4(β)). Η λύση είναι να χρησιμοποιηθούν top-contact ηλεκτρόδια.



3.2.3. Υποστρώματα με ηλεκτρόδια πάνω στο ενεργό κανάλι (top-contact)

Καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις και λόγω προβλημάτων που παρουσιάζονται, όπως στην επαφή του κρυσταλλικού φιλμ με τα ηλεκτρόδια (σχήμα 3.4), οι διατάξεις με bottom-contact ηλεκτρόδια δεν συμπεριφέρονταν ικανοποιητικά, αναζητείται λύση άλλης μορφής. Η λύση αυτή είναι η χρήση ηλεκτροδίων πάνω στο ενεργό κανάλι (σχήμα 3.1(β)) και εξετάζεται σε συνδυασμό με διάφορα είδη υποστρωμάτων:

- Υποστρώματα πυριτίου με μονωτή SiO_2 1000, 2000 και 5000Å. Για έλεγχο της αξιοπιστίας του οξειδίου, αυτό είναι είτε θερμικό ή τετρααιθοξυ σιλάνη (TEOS). Επίσης εξετάζεται η χρήση οξειδίου SiO_2 2000Å με Si_3N_4 3000Å. Αναλόγως με το πείραμα, κάτω από το δισκίο πυριτίου πραγματοποιείται εναπόθεση ηλεκτροδίου πύλης Al, χρησιμοποιούνται ουσίες για την αλλαγή της υδροφιλικότητας της επιφάνειας (primers) και τα ηλεκτρόδια είναι είτε Au ή Pt ή Al.
- Πλαστικά υποστρώματα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (Polyethylene terephthalate, (PET)), με ή χωρίς ηλεκτρόδιο πύλης Al και με ηλεκτρόδια Au, Pt, Al.
- Υποστρώματα από γυαλί με Indium Tin Oxide (ITO)



3.3. Μη υποκατεστημένες Φθαλοκυανίνες Μετάλλων

3.3.1. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως οργανικό κανάλι

Η προμήθεια των μη υποκατεστημένων μεταλλοφθαλοκυανινών (MePCs, όπου Me=Ni ή Co, σχήμα 1.6) έγινε από την Aldrich Co. και χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν εμπορικά. Οι κωδικοί που χρησιμοποιούνται αναφέρονται στον πίνακα 3.1.

Υλικό	Μοριακός τύπος	Κωδικός Aldrich
Nickel (II) phthalocyanine	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Ni	360635
Cobalt(II) phthalocyanine	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Co	307696

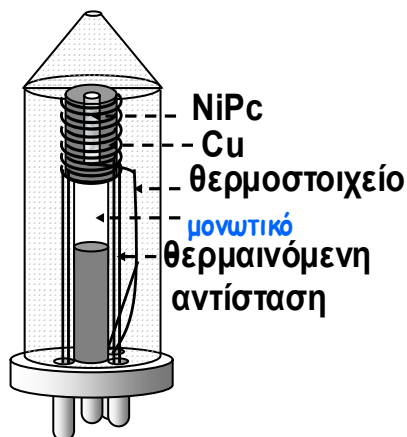
Πίνακας 3.1: Οι χρησιμοποιούμενες μη υποκατεστημένες μεταλλοφθαλοκυανίνες.

3.3.2. Εναπόθεση του οργανικού καναλιού

Για το σχηματισμό λεπτών φιλμ καναλιού, θεωρείται σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί εξάχνωση. Η εξάχνωση προσφέρει εκτεταμένο έλεγχο της εναπόθεσης του φιλμ, με αποτέλεσμα να υπάρχει κρυσταλλικότητα, ρύθμιση του πάχους και ομοιογένεια.

3.3.2.1. Εξάχνωση φθαλοκυανινών

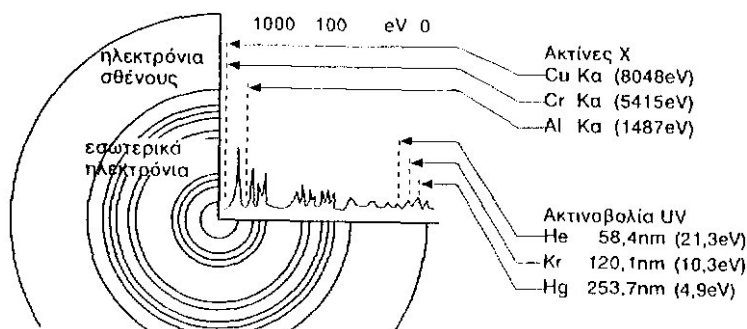
Η εξάχνωση των φθαλοκυανινών έγινε σε σύστημα υπερευνηλού κενού από πηγή εξάχνωσης που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Επιστήμης Επιφανειών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών (βλ. σχήμα 3.5). Έτσι παρασκευάστηκαν υμένια ελεγχόμενου πάχους και υψηλής καθαρότητας. Το πάχος του υμενίου προσδιοριζόταν με τη βοήθεια Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (X-Rays Photoelectron Spectroscopy, XPS). Αναλόγως με το πείραμα, το δισκίο θερμαινόταν κατά τη διάρκεια της επίστρωσης (ως 100°C). Από τα φάσματα XPS λαμβάνονται επίσης ποσοτικές πληροφορίες από τον λόγο της έντασης της κορυφής XPS των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια του δείγματος, με την ένταση της κορυφής XPS που αντιστοιχεί στο κεντρικό μεταλλικό στοιχείο στο μόριο της μεταλλοφθαλοκυανίνης.



Σχήμα 3.5: Πηγή εξάχνωσης φθαλοκυανινών.

- Αρχές της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων

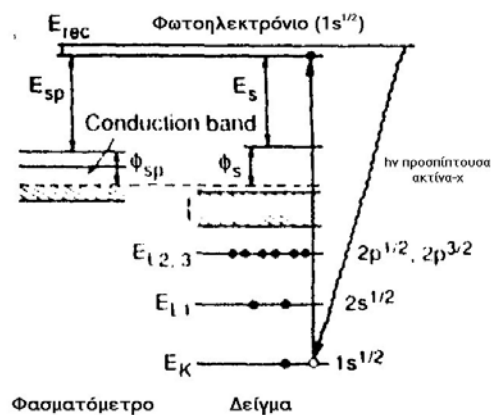
Όταν φωτόνια ακτίνων X ή UV προσπίπτουν σε στερεό σώμα, εξαιτίας του φωτοηλεκτρικού φαινομένου εκπέμπονται ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στοιβάδες (core levels) με χαρακτηριστική κινητική ενέργεια (σχήμα 3.6). Τα ηλεκτρόνια αυτά μετά τη διέλευσή τους από αναλύτη ηλεκτρονίων καταγράφονται σε μορφή φάσματος. Ως πηγή διέγερσης εκτός από την ακτινοβολία X, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί η UV από λυχνίες εκκένωσης αερίων. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων είναι κατάλληλη τόσο για τη μη καταστρεπτική ανάλυση επιφανειών στερεού σώματος όσο και για την ανάλυση ουσιών υγρών ή αερίων που έχουν προσροφηθεί σε αυτές. Τα φάσματα των φωτοηλεκτρονίων είναι χαρακτηριστικά των στοιχείων από τα οποία προέρχονται και της χημικής τους κατάστασης. Οι τεχνικές αυτές είναι επιφανειακά ευαίσθητες και το βάθος ανάλυσής τους είναι 2-3 ατομικές αποστάσεις, δηλαδή ~ 10 nm.



Σχήμα 3.6: Αρχές της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων.

Τα φωτοηλεκτρόνια εκπέμπονται από το υλικό (στερεό, υγρό ή αέριο) σαν αποτέλεσμα της απορρόφησης ενός φωτονίου με ενέργεια $E=h\nu$. Τα λιγότερο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων (ζώνη σθένους) μπορούν να φωτιοιονιστούν με UV φωτόνια (UPS), ενώ τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων (ηλεκτρόνια καρδιάς) μπορούν να φωτιοιονιστούν με φωτόνια από ακτίνες X (XPS). Αμφότεροι οι τύποι των φωτοηλεκτρονίων εγείρονται με κινητική ενέργεια E_k που δίνεται από την εξίσωση (3.1) (σχήμα 3.7) [105].

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s \quad (3.1)$$

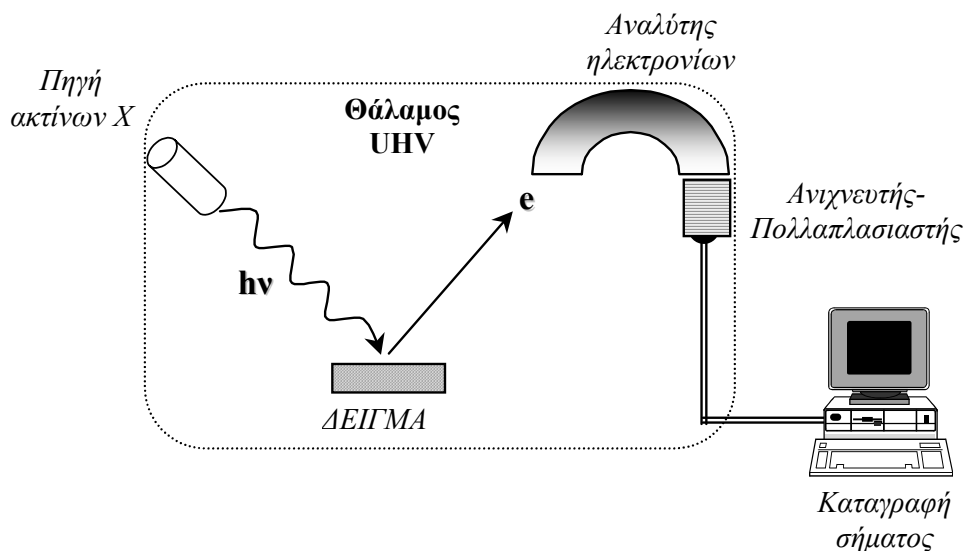


Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτρονικών επιπέδων που εμπλέκονται στην διαδικασία της φωτοεκπομπής από ένα στερεό και η μέτρηση της ενέργειας από έναν αναλυτή.

όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια του φωτονίου που προέρχεται από την πηγή διέγερσης, E_b η ενέργεια συνδέσεως των φωτοηλεκτρονίων σχετικά με το επίπεδο της ενέργειας Fermi και ϕ_s είναι μια παράμετρος (έργο εξόδου) η οποία εξαρτάται από τον αναλυτή ηλεκτρονίων και το προς ανάλυση δείγμα. Το επίπεδο της ενέργειας Fermi ορίζεται σαν το μηδενικό επίπεδο ενέργειας σύνδεσης. Κάθε φωτοηλεκτρόνιο έχει μία συγκεκριμένη ενέργεια η οποία αντιπροσωπεύει το στοιχείο από το οποίο έχει εκπεμφθεί. Μπορούν, έτσι, να αναγνωριστούν τα ατομικά στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα. Η ενέργεια συνδέσεως ενός ηλεκτρονίου επηρεάζεται επίσης από το χημικό του περιβάλλον. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση της χημικής κατάστασης ενός ατόμου στο δείγμα. Με τη σύγκριση των γραμμών φάσματος σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα και παρατηρώντας τις μετατοπίσεις στις θέσεις των κορυφών, μπορεί να διευκρινιστεί το χημικό περιβάλλον [105].

- **Οργανολογία των Φασματοσκοπιών Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) και UV (UPS)**

Η πειραματική διάταξη της φασματοσκοπίας XPS και UPS, περιλαμβάνει πηγή παραγωγής ακτινοβολίας, αναλύτη και ανιχνευτή ηλεκτρονίων καθώς και πολλαπλασιαστή του σήματος όπως φαίνονται στο σχήμα 3.8. Ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία που παράγεται από κατάλληλη πηγή (ακτίνων X ή υπεριώδους) προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος και προκαλεί εξαγωγή ηλεκτρονίων από αυτό. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται σε μια ορισμένη στερεά γωνία, συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια από αναλύτη ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια εστιάζονται σε ανιχνευτή-πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα. Τέλος, το πλήθος των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας καταγράφεται από κατάλληλο λογισμικό που συνδέεται μέσω υπολογιστή στο σύστημα. Τα όργανα παραγωγής και μέτρησης των ηλεκτρονίων βρίσκονται εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV).



Σχήμα 3.8: Διάταξη φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X.



- **Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X**

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη ετερογενών καταλυτών, πολυμερών, κεραμικών, προϊόντων διάβρωσης, μετάλλων, κραμάτων, ημιαγωγών, καθώς και προβλημάτων που συσχετίζονται με συγκόλληση ή διαβρεξιμότητα ενός υλικού [106].

Πρόσφατα παραδείγματα αναφέρουν τη μελέτη της χημικής σύστασης οξειδίων τα οποία αναπτύχθηκαν πάνω σε ζirkόνιο, τιτάνιο και αρσενιούχο γάλλιο, με συνδυασμό φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X και διαβρωτική χάραξη της επιφάνειας με αέριο Ag^+ . Επίσης, ένας συνδυασμός φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων και μικροσκοπίου φωτοεκπομπής ηλεκτρονίου, χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των ιδιοτήτων λεπτών φιλμ και διεπιφανειών όπως Sn/SnO_2 .

3.3.2.2. Επίστρωση υμενίων οργανικών υλικών

- Επίστρωση δια περιστροφής (spin-coating)

Πρόκειται για τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για να επικαλυφθεί το δισκίο με το υλικό που είναι αρχικά σε μορφή διαλύματος. Προκαθορισμένη ποσότητα διαλύματος διανέμεται επάνω στην επιφάνεια του δισκίου και το δισκίο περιστρέφεται γρήγορα (μέχρι 6000 στροφές/λεπτό). Κατά τη διάρκεια της περιστροφής το διάλυμα διανέμεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια από τις φυγοκεντρικές δυνάμεις. Ακολούθως, το υλικό σταθεροποιείται με ανόπτηση σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία ($<60^\circ C$).

- Επίστρωση με ρίψη σταγόνας (drop-casting)

Το δείγμα αποτίθεται στην εστία (hotplate) και παραμένει για ορισμένο χρονικό διάστημα, τυπικά στους $50-60^\circ C$. Ο διαλύτης εξατμίζεται από την επιφάνεια του δισκίου και σχηματίζεται ένα λεπτό φιλμ. Είναι ενδεχόμενο το τελικό υμένιο να είναι ανομοιογενές ως προς το πάχος.



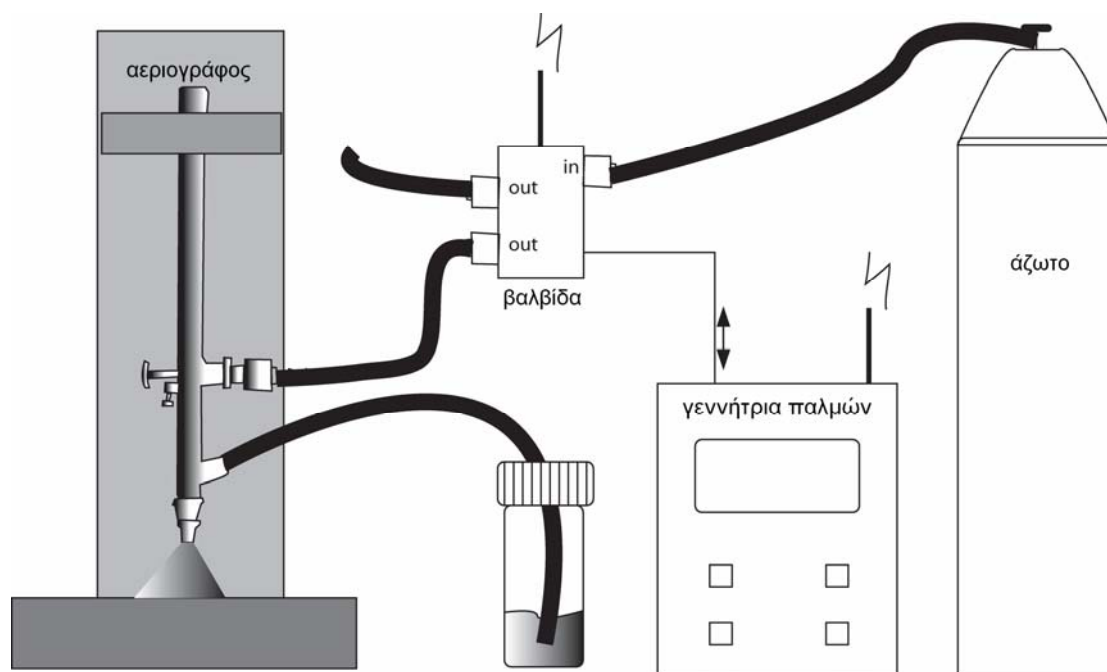
Σχήμα 3.9: Επίστρωση (α) με εμβάπτιση και (β) με ρίψη σταγόνας.

- Επίστρωση με εμβάπτιση (immersion)

Το δείγμα βυθίζεται εντελώς στο διάλυμα και παραμένει για ορισμένο χρονικό διάστημα, ώστε να σχηματιστεί φιλμ στην επιφάνειά του. Το υλικό σταθεροποιείται με ανόπτηση σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία.

- Επίστρωση με ψεκασμό

Το δισκίο βρίσκεται κάτω από μάσκα και το διάλυμα οδηγείται με τη βοήθεια ενός φέροντος αερίου (N_2). Με τη βοήθεια αεριογράφου αποτίθεται μία μικρή, ελεγχόμενη ποσότητα διαλύματος. Ομοίως, το υλικό σταθεροποιείται με ανόπτηση σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία.



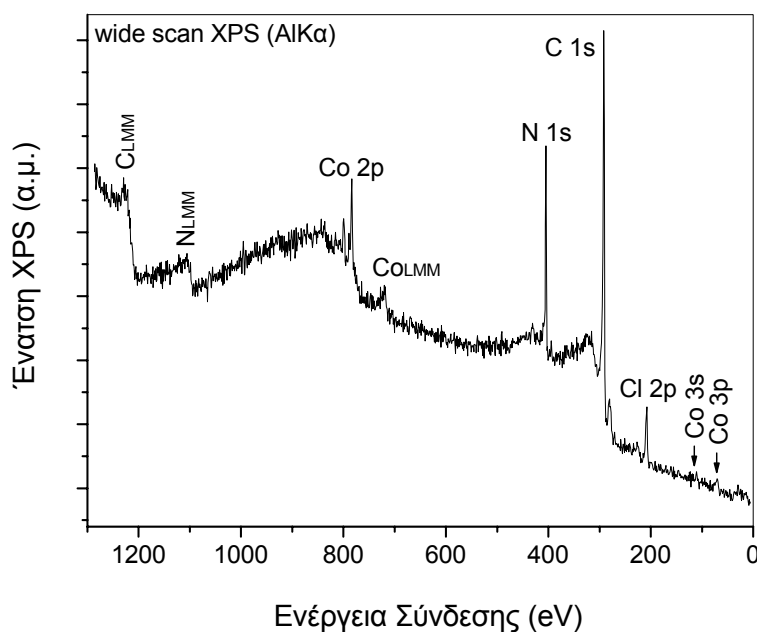
Σχήμα 3.10: Επίστρωση υμενίου με ψεκασμό.

3.3.3. Μελέτη διατάξεων με ενεργό κανάλι Φθαλοκυανίνες

3.3.3.1. Ανάλυση με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS)

Από τα φάσματα XPS λαμβάνονται ποσοτικές πληροφορίες από τον λόγο της έντασης της κορυφής XPS των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια του δείγματος, με την ένταση της κορυφής XPS που αντιστοιχεί στο κεντρικό μεταλλικό στοιχείο στο μόριο της μεταλλοφθαλοκυανίνης. Η κορυφή XPS του άνθρακα (C1s) δεν είναι χρήσιμη για ποσοτική ανάλυση καθώς υπάρχει πάντα περίσσεια άνθρακα λόγω της έκθεσης των δειγμάτων στην ατμόσφαιρα. Όλες οι εντάσεις των κορυφών XPS είναι διορθωμένες σύμφωνα με τον παράγοντα ατομικής ευαισθησίας του κάθε στοιχείου [107].

Στην περίπτωση των μη σουλφονωμένων φθαλοκυανινών, στην επιφάνεια των εξαχνούμενων MePC ανιχνεύθηκαν μόνο άνθρακας, άζωτο και το επιμέρους μέταλλο, στην αναλογία που προβλέπεται από το μοριακό τύπο του μορίου ($C_{32}H_{16}N_8Me$, Me = Ni ή Co). Ένα παράδειγμα δίνεται με το φάσμα ευρείας σάρωσης του υμενίου CoPC, στο σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Φάσμα ευρείας σάρωσης υμενίου CoPC αποτιθέμενο με εξάχνωση πάνω σε υπόστρωμα οξειδίου ινδίου-κασσιτέρου (ITO-coated glass).



3.3.3.2. Μελέτη φθαλοκυανινών νικελίου

Οι μη σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες νικελίου ($C_{32}H_{16}N_8Ni$, M.B. 571,22, σχήμα 1.6) επιδεικνύουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά, σε μια πληθώρα εξεταζόμενων παραμέτρων (σχήμα 3.12). Η παρασκευή των δειγμάτων γίνεται με εξάχνωση στους $425^\circ C$ στο ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ.

Οι διατάξεις FET που προκύπτουν παρουσιάζουν ικανοποιητικές τιμές ευκινησίας. Οι τιμές ευκινησίας υπολογίζονται και με τους τρεις δυνατούς τρόπους (καμπύλες $I_{sd}=f(V_d)$, $I_{sd}=f(V_d=V_g)$ και διαγωγιμότητα g_m).

Όσον αφορά τον υπολογισμό από καμπύλες $I_{sd}=f(V_d)$, χρησιμοποιείται η εξίσωση (3.2):

$$I_{sd} = \frac{Z\mu C_i}{L} \left(V_g - V_0 - \frac{V_d}{2} \right) V_d + \frac{\sigma Z t}{L} V_d \quad (3.2)$$

όπου V_0 είναι μια μικρή τάση αντιστάθμισης της ενεργειακής διαφοράς του επιπέδου Fermi στον ημιαγωγό και της επαφής πύλης (offset), C_i η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας και t το πάχος του υμενίου. Αφού $V_0 \ll V_g$, η εξίσωση (3.2) μπορεί να γραφεί ως:

$$I_{sd} = \frac{Z\mu C_i}{L} \left(V_g V_d - \frac{V_d^2}{2} \right) + \frac{\sigma Z t}{L} V_d \quad (3.3)$$

Θέτοντας $G_2 = \frac{Z\mu C_i}{L}$ και $G_1 = \frac{\sigma Z t}{L}$, η εξίσωση (3.3) γράφεται ως εξής:

$$I_{sd} = -\frac{G_2}{2} V_d^2 + (G_2 V_g + G_1) V_d \quad (3.4)$$

Προκύπτει, λοιπόν, μία απλή δευτεροβάθμια εξίσωση, η (3.5), θέτοντας $P_1 = G_2 V_g + G_1$ (κλίση πρώτου βαθμού ως προς V_d) και $P_2 = G_2/2$ (κλίση τετραγώνου ως προς V_d):

$$I_{sd} = -P_2 V_d^2 + P_1 V_d \quad (3.5)$$

Από τις πειραματικές καμπύλες $I_{sd}=f(V_d)$ των ηλεκτρικών μετρήσεων είναι πλέον εύκολο να υπολογιστούν τα P_1 και P_2 με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.



Κατόπιν, η ευκινησία μ (εξίσωση 3.6) και η αγωγιμότητα υμενίου σ (εξίσωση 3.7) υπολογίζονται λύνοντας τα G_1 και G_2 .

$$G_2 = 2P_2 \Rightarrow \mu = \frac{2P_2}{C_i \left(\frac{Z}{L}\right)} \quad (3.6)$$

$$G_1 = P_1 - 2P_2V_g \Rightarrow \sigma = \frac{P_1 - 2P_2V_g}{\left(\frac{Z}{L}\right)t} \quad (3.7)$$

Ο δεύτερος τρόπος υπολογισμού είναι από καμπύλες $I_{sd}=f(V_d=V_g)$. Ξεκινώντας από την εξίσωση (3.2) και αφού $V_0 \ll V_g$ και $V_d=V_g$, προκύπτει η:

$$I_{sd} = \frac{Z\mu C_i}{2L} V_g^2 + \frac{\sigma Z t}{L} V_g \quad (3.8)$$

η οποία είναι η εξίσωση (2.10).

Θέτοντας $P_2 = \frac{Z\mu C_i}{2L}$ (κλίση τετραγώνου ως προς V_g) και $P_1 = \frac{\sigma Z t}{L}$ (κλίση πρώτου βαθμού ως προς V_g), η εξίσωση (3.8) γράφεται ως εξής:

$$I_{sd} = P_2 V_g^2 + P_1 V_g \quad (3.9)$$

η οποία είναι μία απλή δευτεροβάθμια εξίσωση.

Από τις πειραματικές καμπύλες $I_{sd}=f(V_d=V_g)$ των ηλεκτρικών μετρήσεων υπολογίζονται τα P_1 και P_2 με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Τέλος, λύνοντας τα P_1 και P_2 , προκύπτει η ευκινησία μ (εξίσωση 3.10) και η αγωγιμότητα υμενίου σ (εξίσωση 3.11).

$$\mu = \frac{2P_2}{C_i \left(\frac{Z}{L}\right)} \quad (3.10)$$

$$\sigma = \frac{P_1}{\left(\frac{Z}{L}\right)t} \quad (3.11)$$

Ο τρίτος και τελευταίος τρόπος έχει να κάνει με τη διαγωγιμότητα g_m και τις μετρήσεις $I_{sd}=f(V_g)$ για σταθερό V_d .

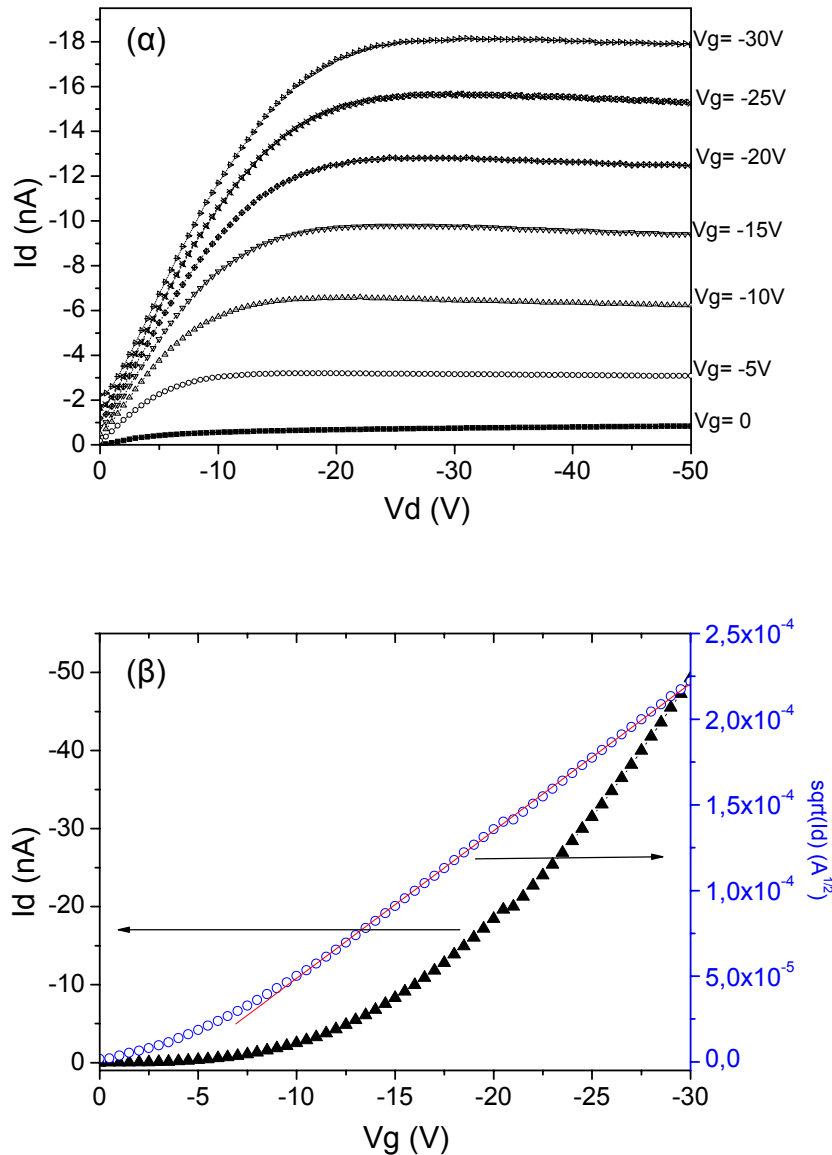
Αφού

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{sd}}{\partial V_d} \right|_{V_d \rightarrow 0} = \frac{Z\mu C_i}{L} V_d \quad (3.12)$$



η διαγωγιμότητα g_m προκύπτει παραγωγίζοντας τις πειραματικές καμπύλες $I_{sd}=f(V_g)$ των ηλεκτρικών μετρήσεων. Λύνοντας, λοιπόν, την εξίσωση (3.12) η ευκινησία προκύπτει σύμφωνα με την εξίσωση (3.13).

$$\mu = \frac{g_m}{\frac{Z}{L} C_i V_d} \quad (3.13)$$



Σχήμα 3.12: (α) Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου οργανικού FET με φιλμ φθαλοκυανίνης νικελίου 50 nm, ενεργό κανάλι 30 μm και διηλεκτρικό πάχους 82 nm. Απόθεση σε υπόστρωμα θερμοκρασίας 100°C. (β) Για την ίδια διάταξη, χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς, όταν η τάση πύλης ισούται με την τάση απαγωγού ($I_d = f(V_d=V_g)$).



Στο σχήμα 3.12 φαίνεται μία τυπική δέσμη χαρακτηριστικών για μία διάταξη με ενεργό κανάλι από φιλμ 50 nm. Η ευκινησία επίδρασης πεδίου υπολογίζεται σε $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, μία τιμή που συμφωνεί με προηγούμενες εργασίες [108 - 109] και είναι αποδεκτή για τις εφαρμογές στις οποίες τα υλικά αυτά απευθύνονται. Η αγωγιμότητα του οργανικού υμενίου σ υπολογίζεται σε $10^{-5} \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}\text{m}^{-1}$. Ο λόγος ON/OFF του ρεύματος απαγωγού είναι 10^2 , όπου $I_{\text{ON}} \equiv I_d(V_g = V_d = -20 \text{ V})$, $I_{\text{OFF}} \equiv I_d(V_g = 0, V_d = -20 \text{ V})$ και η τάση κατωφλίου $-4,3 \text{ V}$.

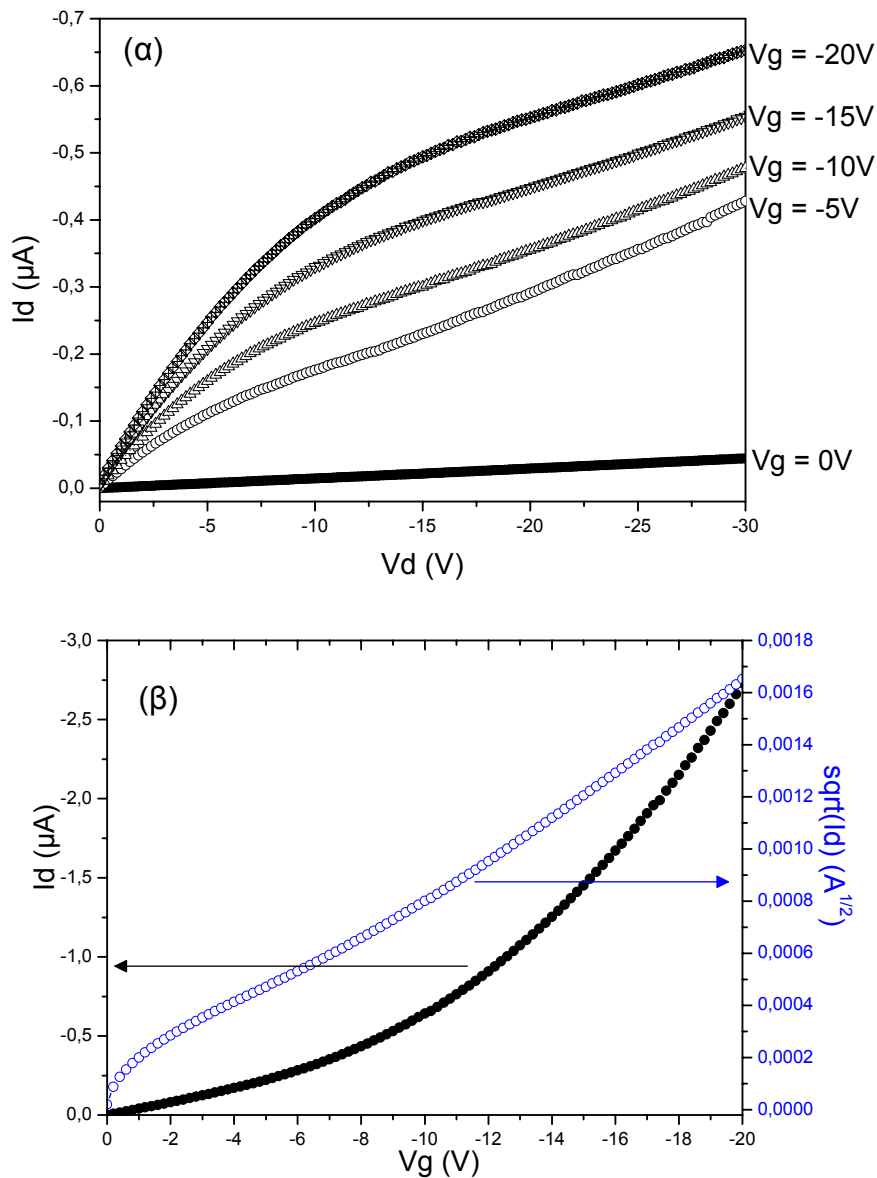
Επιπλέον, μελετήθηκε η σχέση της ευκινησίας πεδίου με το πάχος του φιλμ. Το φάσμα των τιμών του πάχους είναι από 15 nm ως 50 nm. Η τιμή της ευκινησίας διαπιστώθηκε πως είναι ανεξάρτητη του πάχους, υποδηλώνοντας πως η ευκινησία πεδίου εξαρτάται μόνο από ένα μικρό ενεργό κανάλι στη διεπιφάνεια του υμενίου με το διηλεκτρικό SiO_2 και όχι από το φιλμ σε όλο του το πάχος, από το οποίο ανακύπτει η αγωγιμότητα που οφείλεται στον κυρίως όγκο του υλικού (bulk conductivity).

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά την εναπόθεση του οργανικού φιλμ, με τιμές από 25°C ως 100°C , αλλά δεν δείχνει να έχει κάποια επίδραση στην τιμή της ευκινησίας. Από την άλλη, η ευκινησία είναι μία ενδογενής ιδιότητα του υλικού. Αναμένεται, συνεπώς, να είναι ανεξάρτητη της γεωμετρίας της διάταξης. Αυτό επαληθεύεται από το γεγονός πως οι τιμές ευκινησίας που υπολογίζονται για διάφορα πλάτη καναλιού (2μm ως 30μm) έχουν απόκλιση της τάξης των $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Συμπερασματικά, οι διατάξεις OFET με εξαχνωμένες φθαλοκυανίνες νικελίου παρουσιάζουν ευκινησία με μέσο όρο $\mu=10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και αγωγιμότητα υμενίου $\sigma=10^{-5} \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}\text{m}^{-1}$. Τα χαρακτηριστικά αυτά συμφωνούν με τις βιβλιογραφικές πηγές [84, 110].

3.3.3.3. Μελέτη φθαλοκυανινών κοβαλτίου

Οι μη σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες κοβαλτίου ($C_{32}H_{16}N_8Co$, M.B. 571,46, σχήμα 1.6) επιδεικνύουν χαρακτηριστικά εφάμιλλα των φθαλοκυανινών νικελίου (σχήμα 3.13). Η παρασκευή των δειγμάτων γίνεται με εξάχνωση στους $425^\circ C$ στο ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ.



Σχήμα 3.13: (α) Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου οργανικού FET με φιλμ φθαλοκυανίνης κοβαλτίου 50 nm, ενεργό κανάλι 30 μm και διηλεκτρικό πάχους 82 nm. Απόθεση σε υπόστρωμα θερμοκρασίας $100^\circ C$. (β) Για την ίδια διάταξη, χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς, όταν η τάση πύλης ισούται με την τάση απαγωγού ($I_d = f(V_d=V_g)$).



Το σχήμα 3.13 απεικονίζει μία τυπική δέσμη χαρακτηριστικών καμπυλών για μία διάταξη με ενεργό κανάλι από φιλμ 50 nm. Η τιμή της ευκινησίας πεδίου είναι $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, που συμφωνεί με προηγούμενα δεδομένα [111], ενώ η αγωγιμότητα του οργανικού φιλμ υπολογίζεται σε $10^{-4} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Ο λόγος ON/OFF του ρεύματος είναι 10^2 , όπου $I_{ON} \equiv I_d(V_g = -20 \text{ V}, V_d = -15 \text{ V})$, $I_{OFF} \equiv I_d(V_g = 0, V_d = -15 \text{ V})$ και η τάση κατωφλίου είναι $-1,95 \text{ V}$.

Όπως και στην περίπτωση των φθαλοκυανινών νικελίου, μελετήθηκε η σχέση της ευκινησίας με το πάχος του φιλμ, το οποίο κυμαινόταν από 15 nm ως 100 nm. Βρέθηκε ανεξάρτητη από το πάχος του φιλμ, για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 3.3.3.2. Η θερμοκρασία του υποστρώματος κατά την εναπόθεση του οργανικού φιλμ βρέθηκε επίσης να μην έχει επίδραση, με τιμές από 25°C ως 100°C .

Για το σύνολο των δειγμάτων, οι τιμές ευκινησίας που υπολογίζονται είναι μεταξύ τους πολύ κοντά, με απόκλιση της τάξης των $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Συμπερασματικά, οι διατάξεις OFET με εξαχνωμένες φθαλοκυανίνες κοβαλτίου παρουσιάζουν ευκινησία με μέσο όρο $\mu = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και αγωγιμότητα υμενίου $\sigma = 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Η υψηλή αγωγιμότητα υμενίου είναι ο λόγος της αδυναμίας σχηματισμού περιοχής κόρου στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης απαγωγού, για τάση απαγωγού $V_d > 15 \text{ V}$. Σύμφωνα με τη σχέση (3.2), η αγωγιμότητα του υμενίου συμβάλλει στην τιμή του ρεύματος απαγωγού I_d προσθέτοντας το γραμμικό όρο $(\sigma Z t / L) V_d$, ο οποίος δεν επιτρέπει την εμφάνιση ρεύματος κόρου, όπως προβλέπεται από τη θεωρία των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου [104]. Συνεπώς, όσο αυξάνεται η τιμή της αγωγιμότητας σ , τόσο αυξάνεται η απόκλιση από την θεωρητική καμπύλη.

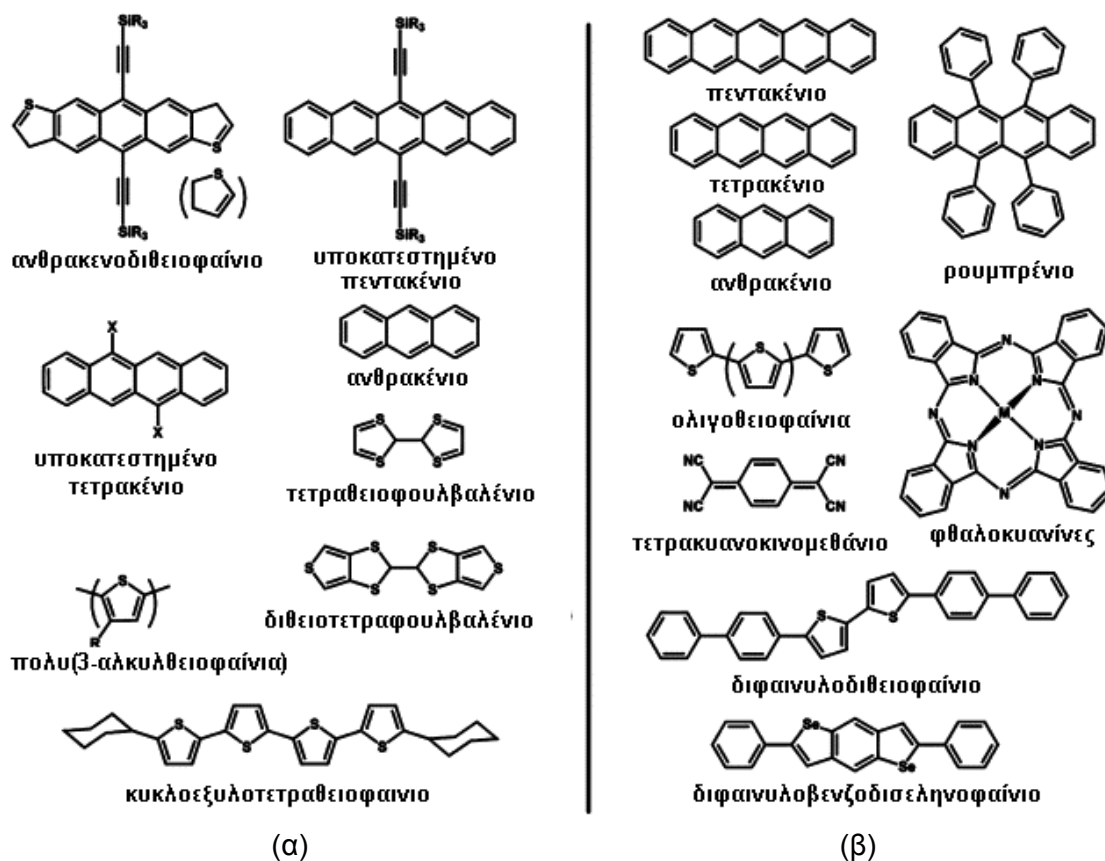


3.4. Σουλφονωμένες Φθαλοκυανίνες

3.4.1. Γενικά – Χρήση διαλυτών υλικών ως ενεργά κανάλια

Μέχρι σήμερα, οι πλέον μεγάλες τιμές ευκινησίας για οργανικά τρανζίστορ έχουν αναφερθεί για διατάξεις όπου το ρόλο του οργανικού καναλιού παίζει ένας μονοκρύσταλλος. Το ρουμπρένιο παρουσιάζει $\mu=20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [112], το τετρακένιο $\mu=2,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [113] και το πεντακένιο $\mu=2,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [114]. Με εξαίρεση το πεντακένιο, για το οποίο έχουν αναφερθεί τιμές ευκινησίας ως $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [115], η απόδοση των μονοκρυσταλλικών ημιαγωγών είναι καλύτερη από αυτή των πολυκρυσταλλικών αντιστοιχών τους.

Καθώς η παρασκευή οργανικού καναλιού από μονοκρυστάλλους είναι πολύ δύσκολη, η πλειοψηφία των OFET παρασκευάζεται έχοντας ως ενεργό κανάλι πολυκρυστάλλους που αναπτύσσονται με εξάχνωση (σχήμα 3.14). Η εξάχνωση έχει μελετηθεί περισσότερο από την απόθεση από διάλυμα, επειδή οι οργανικοί ημιαγωγοί που έχουν αναφερθεί να παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απόδοση είναι αδιάλυτοι στους κοινούς διαλύτες, και είναι επομένως δύσκολο ή αδύνατο να αποτεθούν από διάλυμα. Αν και υπάρχουν πρόσφατες μελέτες για υψηλής απόδοσης διατάξεις με μονοκρυσταλλικά [116] και πολυκρυσταλλικά [117] υλικά που προέκυψαν από διάλυση σε οργανικούς διαλύτες, τα υλικά αυτά δεν κατορθώνουν να συναγωνιστούν τα αντίστοιχά τους, όπως αυτά αποτίθενται με εξάχνωση. Επιπλέον, ενώ οι τεχνικές που βασίζονται στα διαλύματα προτιμώνται προκειμένου να επιταχυνθεί η παραγωγή σε μεγάλα εμβαδά και να μειωθεί το κόστος, ο εκλεκτικός σχηματισμός αρχικών κρυσταλλώσεων διαφορετικώς προσανατολισμένων κρυστάλλων σε διάφορες περιοχές του ίδιου ενεργού καναλιού προκαλεί προβλήματα στις επιδόσεις της διάταξης.



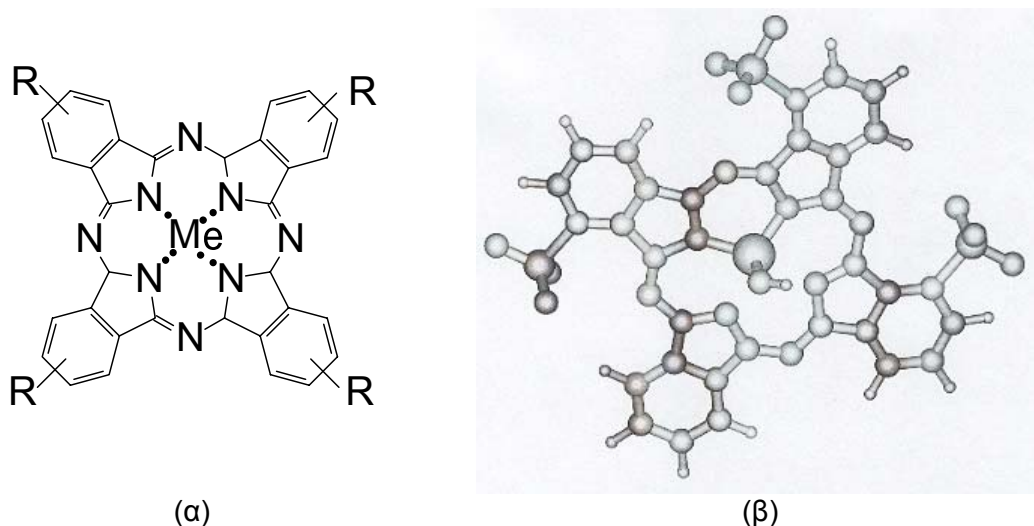
Σχήμα 3.14: Κρυσταλλικοί ημιαγωγοί που αποτίθενται: (α) από διάλυμα και (β) με εξάχνωση. Μια στρατηγική που ακολουθείται για να καθίστανται οι αδιάλυτοι ημιαγωγοί διαλυτοί είναι η προσθήκη αλκυλικών ή ογκωδών πλευρικών ομάδων.

Η απόθεση από διάλυμα των οργανικών κρυστάλλων πραγματοποιείται με ρίψη σταγόνας ενός διαλύματος του διαλυτού ημιαγωγού επάνω σε ένα υπόστρωμα, με εμφύσηση του υποστρώματος στο διάλυμα, ή απλά το υπόστρωμα να βυθιστεί στο διάλυμα ώστε οι κρύσταλλοι να σχηματιστούν ως ίζημα. Καθώς το μίγμα ψύχεται και ο διαλύτης εξατμίζεται, το υλικό κρυσταλλώνεται είτε σε φιαλίδιο ή άμεσα επάνω στο υπόστρωμα. Ο ρυθμός σχηματισμού και το μέγεθος των κρυστάλλων μπορούν να ελεγχθούν ρυθμίζοντας το ρυθμό ψύξης και εξάτμισης, καθώς επίσης και από τον τύπο του διαλύτη και τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Γενικά, οι ομάδες που προσδίδουν επιπρόσθετη δραστηριότητα (functionality) πρέπει να συνδέονται συγκεκριμένα στον ηλεκτρικά ενεργό, συζευγμένο πυρήνα προκειμένου να μεταδοθεί η διαλυτότητα [118]. Διάφορες προσεγγίσεις που παρουσιάζουν επιτυχία σε αυτήν την κατεύθυνση είναι, παραδείγματος χάριν, η προσθήκη λιπαρών ή ογκωδών ομάδων στο πεντακένιο ή στα παράγωγα των ολιγοθειοφένιων και σε άλλους αδιάλυτους οργανικούς ημιαγωγούς προκειμένου να καταστούν αυτοί διαλυτοί.

3.4.2. Διαδικασία σουλφούρωσης

Στο σχήμα 3.15(α) παρουσιάζεται η χημική δομή του υποκατασταθέντος μορίου φθαλοκυανίνης, ενώ στο σχήμα 3.15(β) η μοριακή δομή του $\text{Al}(\text{OH})\text{PC}(\text{SO}_3\text{Na})_3$. Me = το κεντρικό μεταλλικό άτομο, ενώ για μη υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες $\text{R} = \text{H}$. Στην περίπτωση της φθαλοκυανίνης που είναι ελεύθερη μετάλλου, $\text{Me} = \text{H}_2$. Θα αναπτυχθεί η παρασκευή της υποκατεστημένης με θεική ομάδα άλατος νατρίου φθαλοκυανίνης υδροξυαργιλίου $[\text{Al}(\text{OH})\text{PC}(\text{SO}_3\text{Na})_n]$, $n = 1 - 4$, ώστε να καταδειχθεί η σύνθεση των σουλφονωμένων φθαλοκυανινών, όπως αυτή πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Μακρομοριακής Χημείας της Ακαδημίας Επιστημών της Τσεχίας. Οι φθαλοκυανίνες με άλλα κεντρικά μεταλλικά άτομα παρασκευάστηκαν με παρόμοιο τρόπο.



Σχήμα 3.15: (α) Συντακτικός τύπος μεταλλοφθαλοκυανίνης υποκατεστημένης με θεική ομάδα $\text{MePC}(\text{R})_n$ (MePCS). Το Me αναπαριστά το κεντρικό μεταλλικό άτομο, και R είναι οι SO_3Na υποκαταστάτες που καθιστούν το μόριο διαλυτό. (β) Στερεοχημικός τύπος του $\text{Al}(\text{OH})\text{PC}(\text{SO}_3\text{Na})_3$, όπως προκύπτει από υπολογισμούς κβαντικής χημείας.

Το $\text{Al}(\text{OH})\text{PC}(\text{SO}_3\text{Na})_n$ συντέθηκε από τη φθαλοκυανίνη υδροξυαργιλίου $[\text{Al}(\text{OH})\text{PC}]$. Η διαδικασία σουλφούρωσης (sulfonation) πραγματοποιήθηκε σε τετράλαιμη υάλινη φιάλη, η οποία θερμάνθηκε σε ένα ελαιόλουτρο. Η φιάλη ήταν εξοπλισμένη με ψυκτήρα αναρροής, αναδευτήρα, θερμόμετρο και χοάνη για τη χορήγηση της δόσης. 300g ατμίζοντος θεικού οξέος εισήχθησαν στη φιάλη και στη συνέχεια προστέθηκαν βαθμιαία 30g $\text{Al}(\text{OH})\text{PC}$ μέσω της χοάνης στο αναδευόμενο ατμίζον θεικό οξύ. Το μίγμα αναδευτήκε στους 30°C έως ότου όλο το $\text{Al}(\text{OH})\text{PC}$ διαλύθηκε πλήρως.



Ακολούθως, η χοάνη χορήγησης αντικαταστάθηκε με παροχή αζώτου και η διαδικασία σουλφούρωσης συνέχισε να πραγματοποιείται παρουσία του αδρανούς αερίου. Το αντιδρών μίγμα θερμάνθηκε αναδεδυόμενο σε θερμοκρασία από 115°C ως 125°C και στη συνέχεια διατηρήθηκε για 30 λεπτά στην καθορισμένη θερμοκρασία. Η συγκέντρωση του αμιζοντος θειικού οξέος και η θερμοκρασία επιλέχθηκαν σύμφωνα με το επίπεδο σουλφούρωσης που τέθηκε ως στόχος. Τα λιγότερο υποκατεστημένα $\text{Al(OH)PC(SO}_3\text{H)}$, συνήθως μονο- και δι-σουλφονικά, ελήφθησαν όταν χρησιμοποιήθηκε 5% αμιζον θειικό οξύ σε θερμοκρασία 115°C. Η περιεκτικότητα σε μονο- και δι-σουλφονικές Al(OH)PCs καθορίστηκε από υδροχρωματογραφία υψηλής πίεσης (high pressure liquid chromatography, HPLC) και ήταν 35,7% και 53,0%, αντίστοιχα. Οι σε υψηλότερο βαθμό σουλφονικές Al(OH)PCs , συνήθως δι- και τρι-σουλφονικές, ελήφθησαν με χρήση το αμιζοντος θειικού οξέος 6% σε θερμοκρασία 125°C. Η περιεκτικότητα σε δι- και τρι-σουλφονικές $\text{Al(OH)PC(SO}_3\text{H)}_{2-3}$, όπως καθορίζεται από την HPLC, ήταν 28,3% και 54,5% αντίστοιχα.

Μετά τη λήξη της διαδικασίας σουλφούρωσης, το μίγμα αντίδρασης ψύχθηκε ως την θερμοκρασία εργαστηρίου και ακολούθως χορηγήθηκε στάγδην μέσω χοάνης σε σθεναρά αναδεδυόμενο μίγμα 2000g πάγου και των 1000g ύδατος. Το αιώρημα στο νερό διηθήθηκε έπειτα με μια χοάνη Buchner, και το διήθημα στο φίλτρο ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό έως ότου τα ανιόντα θειικού άλατος δεν ήταν ανιχνεύσιμα στο διήθημα. Το εκπλυμένο διήθημα των σουλφονικών Al(OH)PCs ξηράνθηκε στον εργαστηριακό φούρνο σε θερμοκρασία 105°C μέχρι το βάρος του να σταματήσει να μεταβάλλεται. Η συγκέντρωση της κάθε Al(OH)PCs καθορίστηκε με τη βοήθεια της HPLC. Το ξηρό προϊόν της σουλφούρωσης Al(OH)PC ήταν πάντα ένα μίγμα μονο-, δι-, τρι- και τετρα-υποκατεστημένων παραγώγων. Καμία αλλαγή στον τρόπο της διαδικασίας σουλφούρωσης δεν ήταν ικανή να ελέγξει τη διαδικασία με τέτοιο τρόπο, ώστε να ληφθεί κάποιο ιδιαίτερο παράγωγο ως καθαρό προϊόν. Προκειμένου να προετοιμαστεί σχεδόν καθαρή μονο-, δι-, τρι- και τετρα-υποκατεστημένων $\text{Al(OH)PC(SO}_3\text{H)}$ τα μίγματα των παραγώγων, που προετοιμάστηκαν ως ανωτέρω, διαχωρίστηκαν με υδροχρωματογραφία στήλης.

Η γυάλινη χρωματογραφική στήλη, διαμέτρου 100mm και μήκους 1000mm, πληρώθηκε με 5kg silica gel (Kieselgel 60 für die Säulen-Chrom Merck). Το μίγμα οξικού αιθυλεστέρα, αιθανόλης και 25% αμμωνίας (σε κατά βάρος αναλογίες 7 : 4 : 4) χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση. 10g ξηρού $\text{Al(OH)PC(SO}_3\text{H)}$ που προετοιμάστηκαν κατά τον προαναφερθέντα τρόπο και που διαλύθηκαν σε 500ml της κινητής φάσης, εισήχθησαν στην κορυφή της κλίνης silica gel στη



χρωματογραφική στήλη και η κλίνη silica gel εκπλύθηκαν συνεχώς με κινητή φάση, η οποία διατρέχοντας την κλίνη, διαχώρισε τα επιμέρους σουλφονικά παράγωγα Al(OH)PC. Η πρώτη φάση παρέσυρε με τη ροή της τη μονο-υποκατεστημένη Al(OH)PC στην κινητή φάση, ακολουθούμενη βαθμιαία από τις περαιτέρω φάσεις, που περιείχαν τα δι-, tri- και τετρα-σουλφονικά παράγωγα. Τα σουλφονικά παράγωγα της Al(OH)PC στις επιμέρους φάσεις προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ανάλυση υγρής χρωματογραφίας (thin layer chromatography, TLC). Κάθε φάση όγκου περίπου 2500ml μειώθηκε ως όγκο 500ml με εξάτμιση σε συσκευή ταχείας εξάτμισης με περιστρεφόμενη φιάλη υπό κενό (rotary vacuum evaporator) και στη συνέχεια το άλας κατακρατήθηκε με διήθηση μέσω νανοδομημένων φίλτρων (μεμβράνη Desal 5DK). Τα υδατικά διαλύματα των επιμέρους φάσεων, απαλλαγμένα από τα άλατα, προσαρμόστηκαν πλέον σε pH 11 με 10% υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου και εξάτμισαν ώσπου να ξηραθούν στη συσκευή ταχείας εξάτμισης με περιστρεφόμενη φιάλη υπό κενό. Από κάθε φάση παράχθηκαν περίπου 2g καθαρής διαχωρισμένης Al(OH)PC(SO₃Na). Η καθαρότητα κάθε φάσης καθορίστηκε με τη βοήθεια της HPLC, συνδυασμένης με τη φασματομετρία μάζας, η οποία έδειξε τη μοριακή αναλογία κάθε διαχωρισμένης φάσης Al(OH)PC.



3.4.3. Οπτικές μετρήσεις

Οι οπτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Μακρομοριακής Χημείας της Ακαδημίας Επιστημών της Τσεχίας.

3.4.3.1. Δείγματα και μετρήσεις

Τα λεπτά υμένα των φθαλοκυανινών απετέθησαν με spin coating 3000 rpm για 20sec του υδατικού διαλύματος σε:

- αγώγιμα υποστρώματα ITO (indium tin oxide), για τις ηλεκτρικές μετρήσεις
- υποστρώματα χαλαζία, για τις οπτικές μετρήσεις.

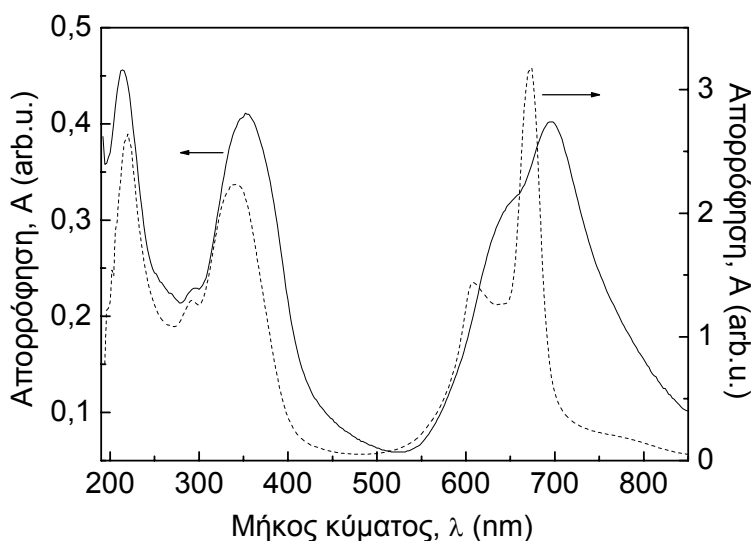
Μετά την απόθεση του διαλύματος, οι διατάξεις ξηράθηκαν υπό κενό 0,1Pa στους 50°C για 5 ώρες. Οι μετρήσεις ρεύματος – τάσης και τα χαρακτηριστικά FET πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια ενός ηλεκτρομέτρου (electrometer) Keithley 617. Οι παράμετροι των αισθητήρων υγρασίας μετρήθηκαν με τη συσκευή Hewlett Packard Impedance Analyzer 4192A. Οι οπτικές ιδιότητες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας φασματόμετρο Shimadzu UV-2101.

3.4.3.2. Οπτικές και ηλεκτρικές μετρήσεις των σουλφονωμένων φθαλοκυανινών

Η οπτική απορρόφηση θα εξετασθεί στο παράδειγμα της $[Al(OH)PC(SO_3Na)_{1,5}]$ φθαλοκυανίνης σε υδατικό διάλυμα και στερεό φιλμ. Τα φάσματα UV-VIS που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.16 αποτελούνται από τρεις κύριες ζώνες (bands), τις ευρείες ζώνες μήκους κύματος Q και Soret στα 650 – 750nm και 300 – 400nm αντίστοιχα και μια στενή (short) ζώνη μήκους κύματος με μέγιστο στα 210nm. Στα 500nm ανιχνεύθηκε ένα ευρύ οπτικό παράθυρο (broad optical window) χαμηλής απορρόφησης.

Η ζώνη απορρόφησης Q παρουσιάζεται ως συνέπεια της π-μετάβασης ηλεκτρονίων από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) (κυρίως π - π* μεταβάσεις στα άτομα άνθρακα). Ο αριθμός των ομάδων (SO₃Na) δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το χαρακτήρα του φάσματος. Οι μέγιστες μετατοπίσεις αμφοτέρων των Q και Soret ζωνών ήταν 9nm, για μία ως τέσσερις ομάδες (SO₃Na). Ομοίως, ο τύπος του κεντρικού μετάλλου,

επηρέασε ανεπιπτώτητα το χαρακτήρα των φασμάτων. Η ασθενής ζώνη (weak band) στα 600 – 610nm μπορεί να αποδοθεί σε ταλαντώσεις περιφερειακών τμημάτων του μορίου και η απορρόφηση στα περίπου 640nm μπορεί να αποδοθεί στα σχηματιζόμενα διμερή είδη. Όπως προκύπτει από τους κβαντικούς χημικούς υπολογισμούς του μορίου $(Al(OH)Pc(SO_3Na)_3$, η ζώνη Q αποτελείται από δύο μεταβάσεις και η ζώνη Soret από τουλάχιστον έξι μεταβάσεις, όπως προκύπτει από τον πίνακα 3.2.

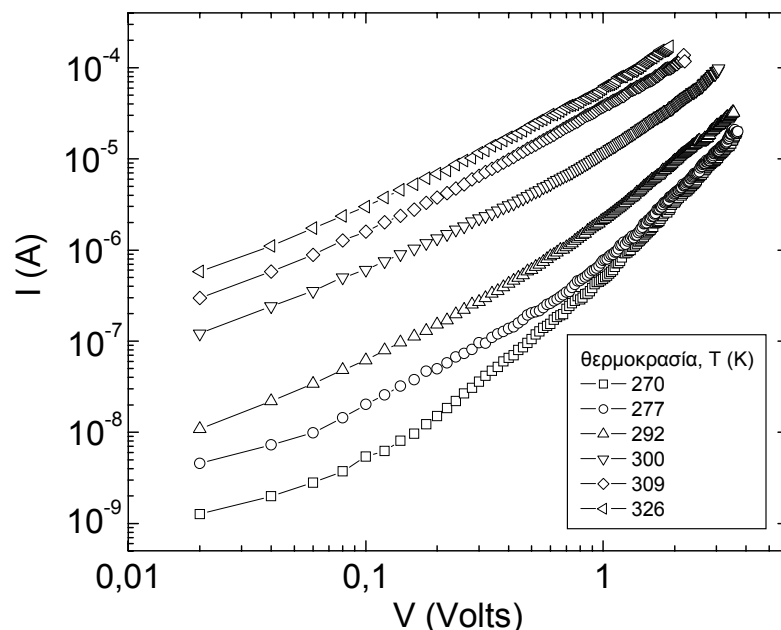


Σχήμα 3.16: Φάσματα απορρόφησης της $Al(OH)Pc(SO_3Na)_{1,5}$ στο νερό (διαστιγμένη γραμμή) και στη στερεά κατάσταση (πλήρης γραμμή).

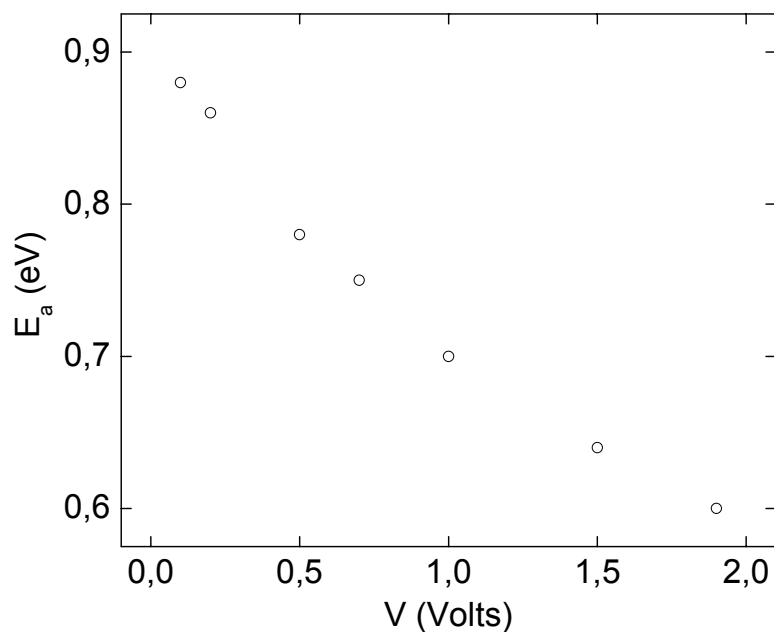
Διεγερμένη κατάσταση	Μήκος κύματος λ (nm)	Ισχύς ταλαντωτή
1	700,8	0,8712
2	661,7	0,8622
3	433,9	0,0971
4	431,5	0,0762
5	404,1	0,0090
6	377,6	0,0758
7	358,0	0,0026
8	320,5	0,4742
9	316,2	0,0007
10	306,1	0,4711
11	303,7	0,1051
12	298,7	0,0106
13	296,5	0,1896
14	294,5	0,6109
15	292,8	0,1498

Πίνακας 3.2: Ηλεκτρονική μετάβαση με την ισχύ ταλαντωτή (oscillator strength) όπως λαμβάνεται από κβαντικούς χημικούς υπολογισμούς.

Λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα του $(h\nu \times \alpha)^2$ προς $h\nu$, όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης and $h\nu$ η ενέργεια των φωτονίων, το κατώτερο όριο του ενεργειακού χάσματος E_g μπορεί να υπολογιστεί στα 1,55eV. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a της αγωγιμότητας σκότους (dark conductivity) αναμενόταν να είναι ανάλογη με αυτή την τιμή ($E_g \sim 2 E_a$). Εντούτοις, βρέθηκε πως το E_a εξαρτάτο ισχυρά από την εφαρμοσμένη τάση (σχήμα 3.18).



Σχήμα 3.17: Χαρακτηριστικές ρεύματος - τάσης της διάταξης ITO|Al(OH)Pc(SO₃Na)₁₋₂|Al για διάφορες θερμοκρασιακές τιμές.



Σχήμα 3.18: Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης του ρεύματος σκότους (dark current) από την εφαρμοζόμενη τάση.



Η τιμή της E_a για χαμηλές τάσεις βρέθηκε στα 0,88eV. Αυτή η συμπεριφορά καταδεικνύει την ύπαρξη φραγμού στη διεπαφή ΙΤΟ – φθαλοκυανίνης. Κατά συνέπεια, μπορεί να υποτεθεί πως αμότερες η συγκέντρωση ελεύθερων φορέων φορτίου (free charge carrier concentration) και η ευκινησία φορέων φορτίου εξαρτώνται από την τάση. Η πρώτη εξάρτηση προκύπτει από τα χαρακτηριστικά των ρευμάτων που εξαρτώνται από τη φύση των ηλεκτροδίων (electrode-limited currents), ενώ η δεύτερη από τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου σε άμορφα στερεά. Η μορφή της χαρακτηριστικής καμπύλης ρεύματος – τάσης (σχήμα 3.17) μπορεί να αναλυθεί ως εξής (η καμπύλη που μετρήθηκε στη θερμοκρασία $T = 326$ K λήφθηκε για περαιτέρω ανάλυση):

Η εξίσωση θερμοϊνικής εκπομπής μπορεί να γραφεί στη μορφή της εξίσωσης (3.14) [119].

$$j \approx A_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \exp\left\{-\left[-e \int_0^{x_m} F(x)dx - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x_m}\right]/kT\right\} \quad (3.14)$$

όπου ο δεύτερος εκθετικός όρος δηλώνει την πιθανότητα ενός φορέα να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού που σχηματίζεται από την υπέρθεση των ηλεκτροστατικών φορτίων ειδώλων, των φορτίων χώρου και εξωτερικών δυναμικών στο δείγμα. E_0 είναι η επιφανειακή ενέργεια (surface energy) του φορέα, $F(x)$ είναι το ηλεκτρικό πεδίο σε απόσταση x από την επαφή, $\epsilon\epsilon_0$ είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα (electric permittivity), e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η εξίσωση λύνεται [120] κάνοντας την υπόθεση πως μόνο ένα μέρος των εγγεόμενων φορέων, δηλαδή των οπών, θα φτάσει το μέγιστο του φράγματος, εξαιτίας των παγίδων στην περιοχή $0 < x < x_m$, όπου στην απόσταση $x = 0$ βρίσκεται ένα εγγέον ηλεκτρόδιο και x_m είναι η θέση του μέγιστου του φράγματος, ενώ τα φαινόμενα φορτίων χώρου είναι αμελητέα. Υπό τις υποθέσεις αυτές, η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την εξίσωση (3.15).

$$J \approx j_0 \exp(aU^{1/2} - bU^{-1/2}) \quad (3.15)$$

όπου

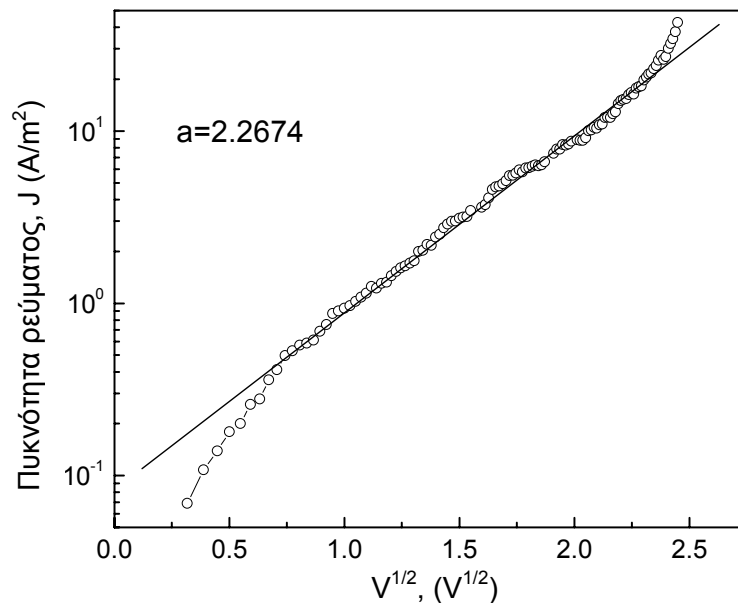
$$a = \frac{e}{kT} \left(\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 L} \right)^{1/2} \quad (3.16)$$

και

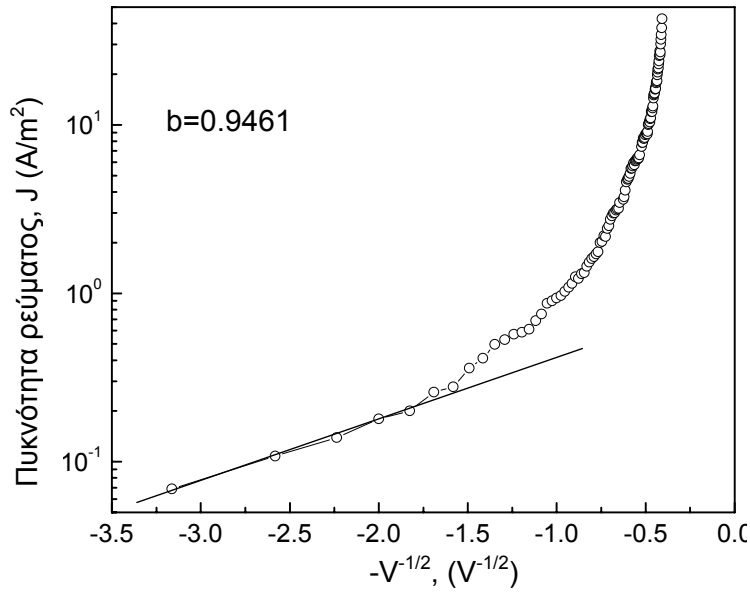
$$b = e \left(\frac{LH\nu\sigma}{16\pi\epsilon\epsilon_0\mu kT} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

όπου j_0 είναι η σταθερά, L το πάχος του δείγματος, H είναι η συγκέντρωση των παγίδων στο φράγμα, ν η συχνότητα αποπαγίδευσης των φορέων, σ η διατομή σύλληψης παγίδων και μ η ευκινησία των φορέων φορτίου. Σύμφωνα με την εξίσωση (3.17), το ρεύμα καθορίζεται από δύο μηχανισμούς:

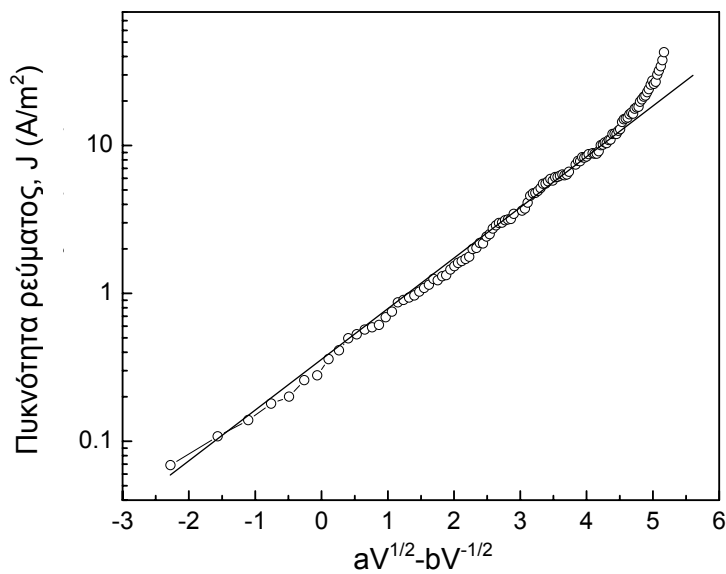
- την μείωση του φράγματος Schottky σε υψηλότερες τιμές τάσης και που είναι ανάλογο του $V^{1/2}$, οπότε και $J \sim \exp(aV^{1/2})$ (σχήμα 3.19) και
- τον έλεγχο του πλήθους των φορέων που φτάνουν στη διεπιφάνεια με ενέργεια ικανή να υπερπηδήσουν τον φραγμό, για χαμηλότερες τιμές τάσης, οπότε $J \sim \exp(-bV^{1/2})$, (σχήμα 3.20).



Σχήμα 3.19: Η χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του σχήματος 3.17 για $T = 326^\circ\text{C}$, σε άξονες J προς $V^{1/2}$.

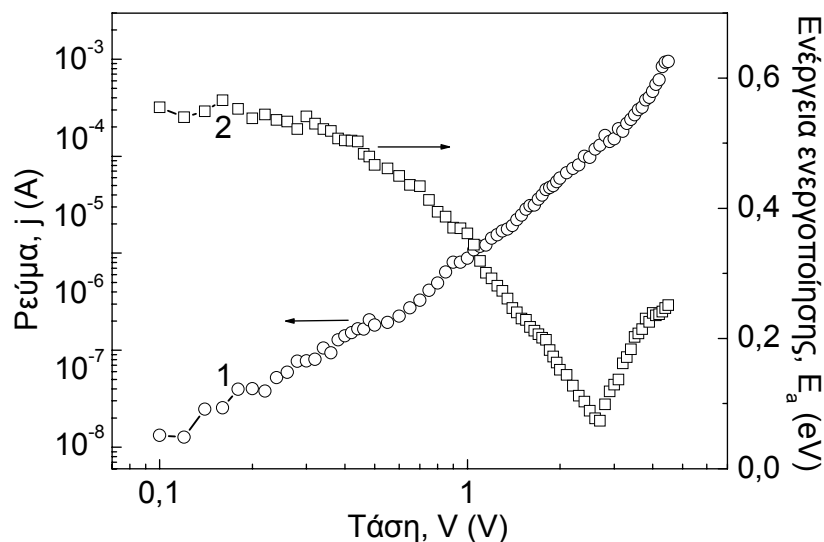


Σχήμα 3.20: Η χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του σχήματος 3.17 για $T = 326^\circ\text{C}$, σε άξονες J προς $V^{-1/2}$.



Σχήμα 3.21: Η χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης του σχήματος 3.17 για $T = 326^\circ\text{C}$, σε άξονες J προς $(aV^{1/2} - bV^{-1/2})$, όπου $a = 2,2674$ και $b = 0,9461$.

Στο σχήμα 3.21 παρουσιάζεται το διάγραμμα του $(\ln J)$ προς $(aV^{1/2} - bV^{-1/2})$. Οι χαρακτηριστικές όπως προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα συμφωνούν ικανοποιητικά με το θεωρητικό μοντέλο. Για υψηλότερες τιμές τάσης ($V > 5\text{ V}$), το φράγμα δυναμικού είναι χαμηλό και πραγματοποιείται μετάβαση στην περιοχή φορτίων χώρου (SCLC) (σχήμα 3.22).



Σχήμα 3.22: Τυπικές χαρακτηριστικές SCLC δομής σάντουιτς ITO|Al(OH)Pc(SO₃Na)₁₋₂|Al. Καμπύλη 1: χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης και καμπύλη 2: εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από την τάση.

Η επίδραση φραγμού δυναμικού και η μετάβαση στο ρεύμα περιοχής φορτίων χώρου είναι προφανής από την εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης του μηχανισμού αγωγιμότητας από την εφαρμοζόμενη τάση: το τμήμα ως τα $V = 3$ V επηρεάζεται ισχυρά από το φραγμό δυναμικού της επαφής. Για $V > 5$ V παρατηρούνταν επίσης ηλεκτροφωταύγεια.

3.4.4. Ανάλυση με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS)

Η μελέτη με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) των υμενίων MePCS_x (Me = Ni, Co ή Cu), είτε αυτά παρασκευάζονται με spin-coating ή με ρίψη σταγόνας, πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Σ. Κέννου. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα υπερυψηλού κενού (ultra high vacuum system), το οποίο αποτελείται από τρεις θαλάμους, τον θάλαμο ταχείας εισαγωγής του δείγματος, τον θάλαμο προπαρασκευής και τον θάλαμο ανάλυσης με βασική πίεση $<5 \times 10^{-10}$ mbar. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με ημισφαιρικό ενεργειακό αναλύτη ηλεκτρονίων (SPECS LH-10) και πηγή ακτίνων-X διπλής ανόδου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ενέργεια διέλευσης του αναλύτη $E_p = 97$ eV και με μη μονοχρωματική ακτινοβολία διέγερσης τη γραμμή K α του αλουμινίου (AlK α) με ενέργεια 1486,6 eV.



Από τα φάσματα XPS λαμβάνονται ποσοτικές πληροφορίες από τον λόγο της έντασης της κορυφής XPS των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια του δείγματος, με την ένταση της κορυφής XPS που αντιστοιχεί στο κεντρικό μεταλλικό στοιχείο στο μόριο της μεταλλοφθαλοκυανίνης. Η κορυφή XPS του άνθρακα (C1s) δεν είναι χρήσιμη για ποσοτική ανάλυση καθώς υπάρχει πάντα περίσσεια άνθρακα λόγω της έκθεσης των δειγμάτων στην ατμόσφαιρα. Όλες οι εντάσεις των κορυφών XPS είναι διορθωμένες σύμφωνα με τον παράγοντα ατομικής ευαισθησίας του κάθε στοιχείου [107].

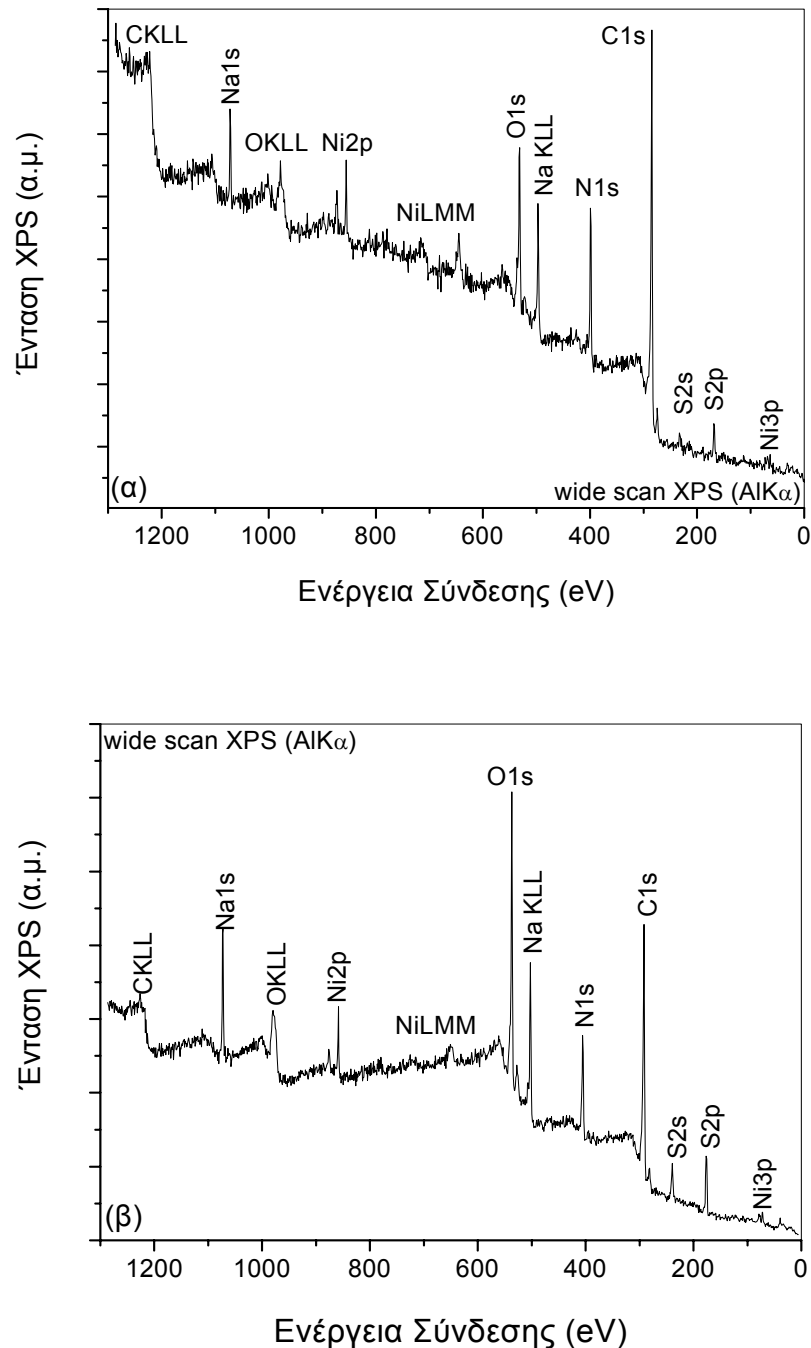
Οι χημικοί τύποι των μορίων που χρησιμοποιούνται στις διατάξεις που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια αναγράφονται ως MePCS_x, όπου $x \in \mathbb{N}$. Αυτό σημαίνει πως το κάθε μόριο περιλαμβάνει x σουλφονικές ομάδες (SO₃Na), όπως προκύπτει από το μίγμα που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή του. Π.χ. MePCS_{1,5} υποδεικνύει μίγμα που αποτελείται από 50% MePCS₁, 50% MePCS₂ και λιγότερο από 1% MePCS₃ και MePCS₄. Επιπροσθέτως, οι αναμενόμενες αναλογίες (στις παρενθέσεις του πίνακα 3.3) επαληθεύονται και διορθώνονται από τις μετρήσεις XPS (οι τιμές του πίνακα 3.3 που βρίσκονται εκτός παρενθέσεων).

MePCS _x	Metal	C1s/Met	O1s/Met	N1s/Met	S2p/Met	Na1s/Met
NiPCS _{1,3}	Ni2p _{3/2}	42 (32)	8 (7,2)	8 (8)	1,5 (2,4)	1,3 (2,4)
NiPCS _{3,3}	Ni2p _{3/2}	35 (32)	14 (12)	8,2 (8)	3,3 (4)	3,3 (4)
CoPCS _{1,6}	Co2p _{3/2}	42 (32)	20 (4,5)	7,7 (8)	1,5 (1,5)	1,6 (1,5)
CuPCS _{3,8}	Cu2p _{3/2}	46 (32)	13,2 (12)	8,5 (8)	4,4 (4)	3,8 (4)

Πίνακας 3.3: Ατομικές αναλογίες των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια των υμενίων NiPCS_x, CoPCS_x και CuPCS_x. Οι αναμενόμενες ατομικές αναλογίες σύμφωνα με τη χημική δομή των μορίων των φθαλοκυανινών μετάλλων παρουσιάζονται σε παρένθεση (εκτιμώμενη αβεβαιότητα ± 10%).

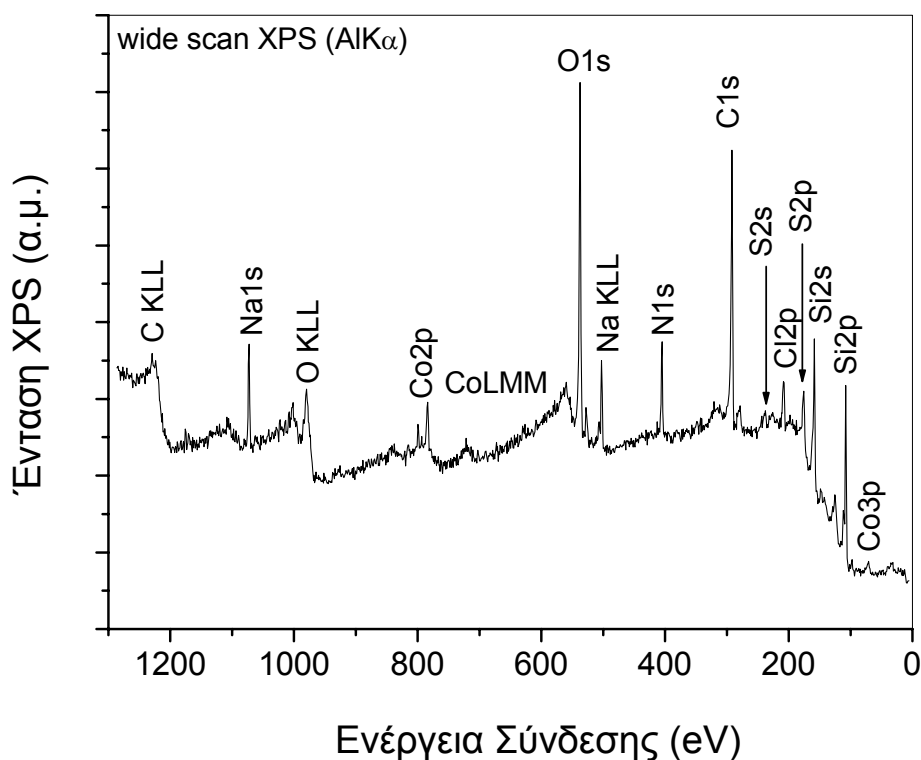
Σύμφωνα με τον πίνακα 3.3 σε όλα τα δείγματα παρατηρείται περίσσεια άνθρακα και οξυγόνου. Αυτό είναι αναμενόμενο επειδή τα δείγματα παρασκευάστηκαν στην ατμόσφαιρα.

Στο σχήμα 3.23 απεικονίζεται το φάσμα XPS ευρείας σάρωσης για τα υμένια $\text{NiPCS}_{1,3}$ (Σχ. 3.23α) και $\text{NiPCS}_{3,3}$ (Σχ. 3.23β), όπως παρασκευάστηκαν με ρίψη σταγόνας σε υποστρώματα πυριτίου. Τα στοιχεία που περιέχουν και οι δύο επιφάνειες είναι άνθρακας, οξυγόνο, νικέλιο, νάτριο, άζωτο και θείο.



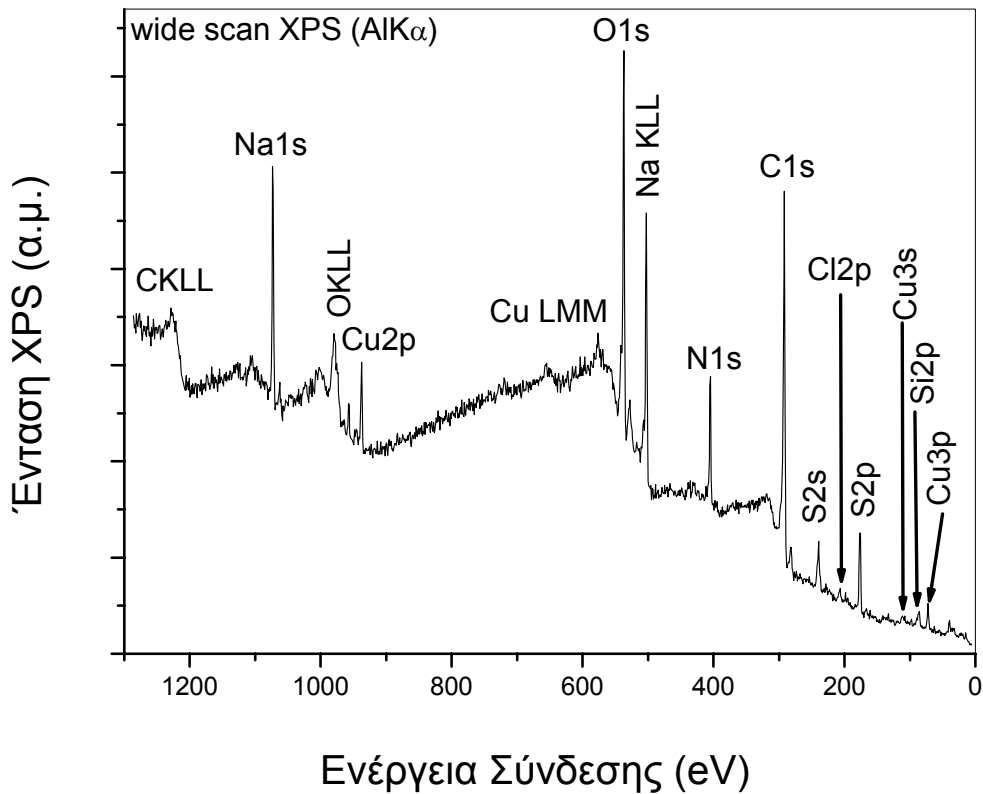
Σχήμα 3.23: Φάσμα ευρείας σάρωσης υμενίων (α) $\text{NiPCS}_{1,3}$ και (β) $\text{NiPCS}_{3,3}$ πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.

Τα σχήματα 3.24 και 3.25 δείχνουν τα φάσματα ευρείας σάρωσης των δειγμάτων $\text{CoPCS}_{1,6}$ και $\text{CuPCS}_{3,8}$ αντίστοιχα, όπου υπάρχουν τα ίδια στοιχεία όπως και στα παραπάνω δείγματα (NiPCS_x) εκτός από το κεντρικό άτομο του μετάλλου που είναι κοβάλτιο και χαλκός αντίστοιχα αντί του νικελίου. Υπάρχουν επίσης ίχνη πυριτίου από το υπόστρωμα αλλά και χλωρίου εξαιτίας πιθανής μόλυνσης της επιφάνειας κατά την παρασκευή των υμενίων.

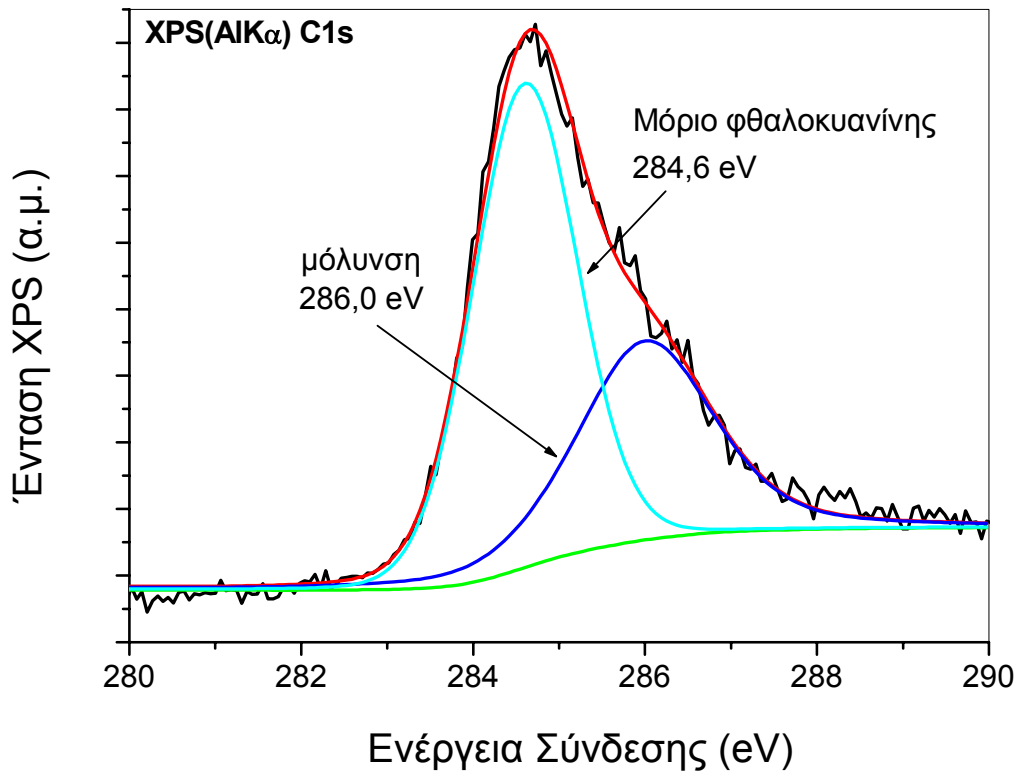


Σχήμα 3.24: Φάσμα ευρείας σάρωσης υμενίου $\text{CoPCS}_{1,6}$ πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.

Το σχήμα 3.26 παρουσιάζει την κορυφή XPS του $\text{C}1s$ του υμενίου της $\text{NiPCS}_{1,3}$ σε υπόστρωμα πυριτίου. Η κορυφή αυτή αναλύεται σε δύο συνιστώσες από τις οποίες η πρώτη έχει ενέργεια σύνδεσης 284,6 eV και αντιστοιχεί στα άτομα άνθρακα του μορίου της φθαλοκυανίνης [121] ενώ η δεύτερη συνιστώσα με ενέργεια σύνδεσης 286,0 eV αποδίδεται στη συνεισφορά της ατμοσφαιρικής μόλυνσης στην κορυφή του $\text{C}1s$ [107]. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, η κορυφή του $\text{C}1s$ παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά.



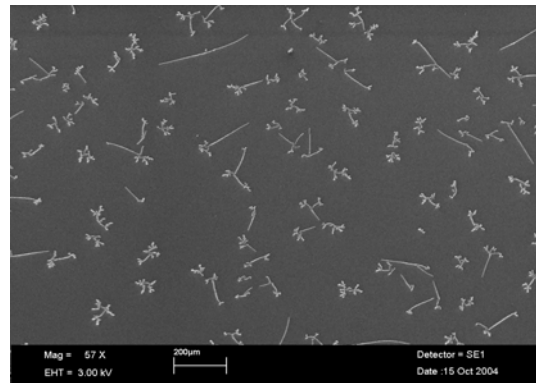
Σχήμα 3.25: Φάσμα ευρείας σάρωσης υμενίου CuPCS_{3,8} πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.



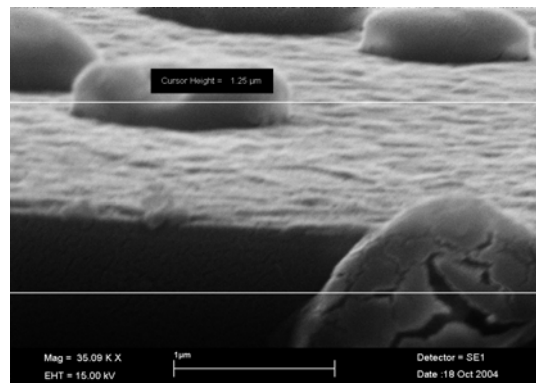
Σχήμα 3.26: Ανάλυση της κορυφής XPS του C1s υμενίου NiPCS_{1,3}.

3.4.5. Επιφάνεια των διατάξεων – εξέταση με SEM και XRD

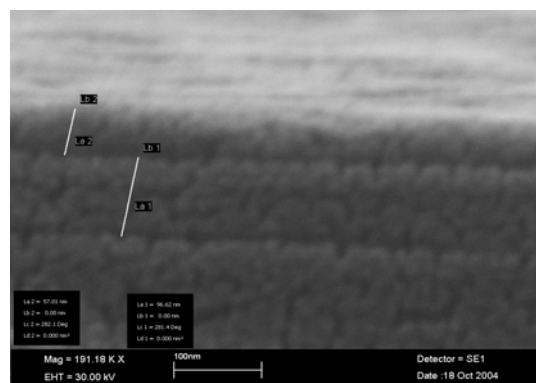
Τα υμένια που προκύπτουν κατά την παρασκευή των διατάξεων είναι ομοιόμορφα (σχήμα 3.27), πράγμα το οποίο βοηθά την ομαλή ροή των φορέων, ώστε να επιτευχθούν υψηλές τιμές ευκινησίας.



(α)



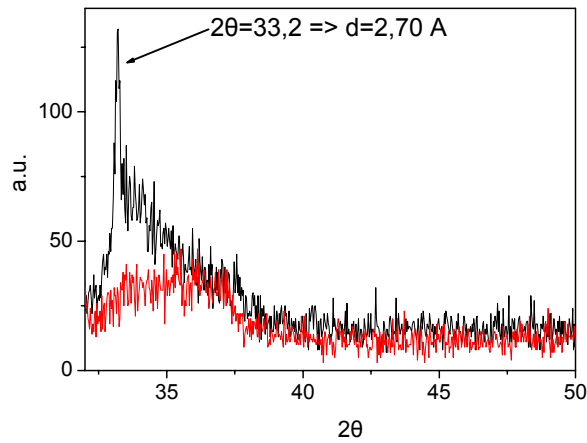
(β)



(γ)

Σχήμα 3.27: Εικόνες διατάξεων σουλφονωμένων φθαλοκυανινών Cu από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης: (α) το υμένιο, (β) τομή και (γ) τομή σε μεγαλύτερη ανάλυση και υπολογισμός του πάχους του υμενίου (57nm).

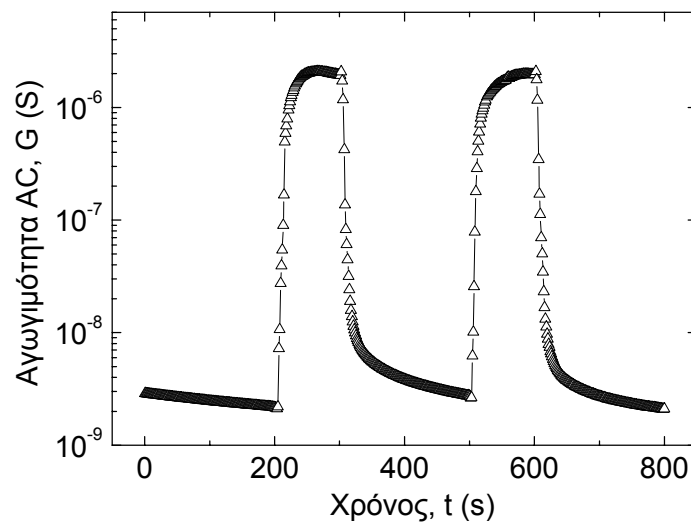
Είναι φανερό (σχήμα 3.28) πως η ανόπτηση δρα θετικά ώστε το φιλμ να αποκτήσει την απαραίτητη κρυσταλλικότητα για τη διέλευση των φορέων. Από το φάσμα XRD υπολογίζεται, λοιπόν, η πλεγματική απόσταση του παραγόμενου φιλμ, στα 2,7 Å.



Σχήμα 3.28: Φάσμα XRD φθαλοκυανινών Cu από διάλυμα 5% σε υπόστρωμα πυριτίου: — με ανόπτηση και — χωρίς ανόπτηση.

3.4.6. Αισθητήρες αερίων

Καθώς οι σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες είναι άλατα, αναμένεται να συμβαίνει διάσπαση ιοντικού ζεύγους (ion-pair dissociation) σε υψηλότερα επίπεδα υγρασίας και, κατά συνέπεια, αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στο σχήμα 3.29 παρουσιάζεται η ισχυρή και ταχεία μεταβολή της αγωγιμότητας κατά τη βηματική αύξηση της σχετικής υγρασίας (step relative humidity increase) από 5% σε 92%.



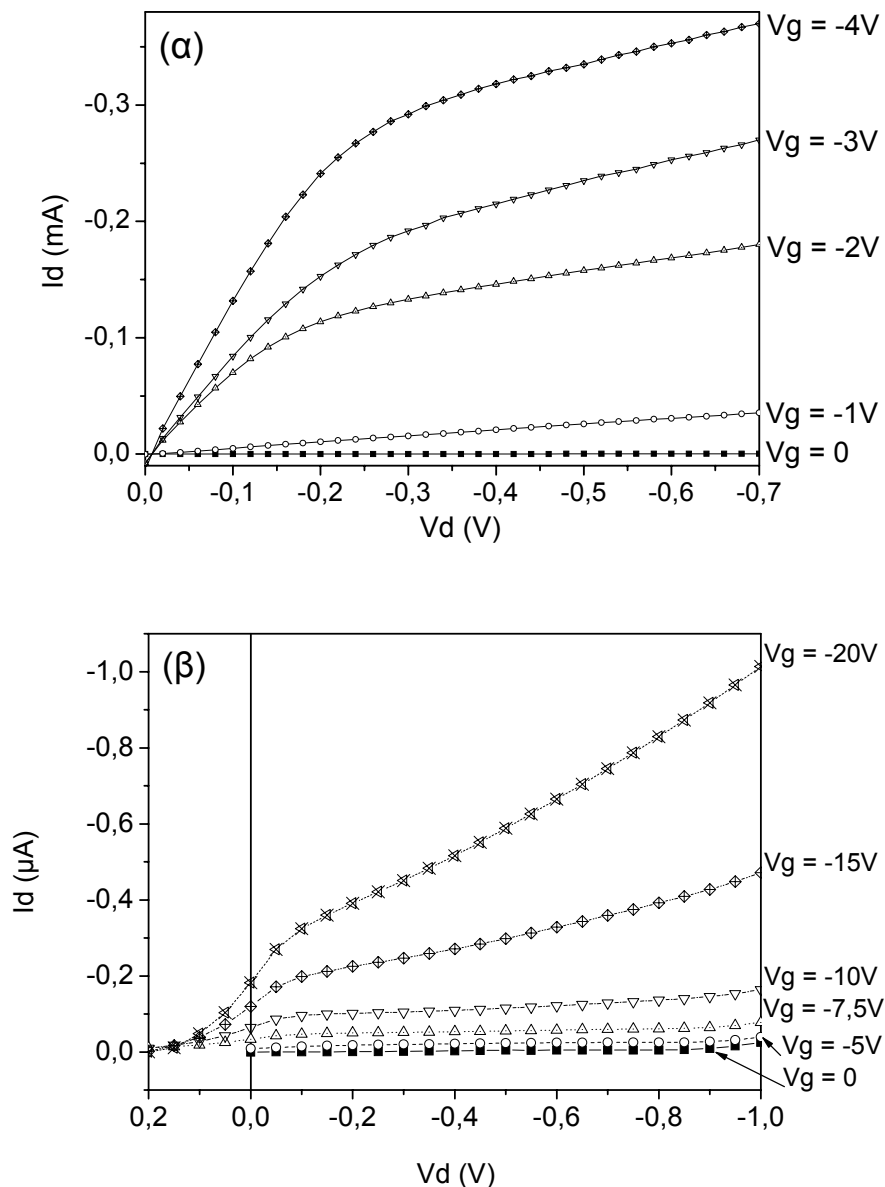
Σχήμα 3.29: Αλλαγή της AC ηλεκτρικής αγωγιμότητας της διάταξης $\text{Al(OH)PC(SO}_3\text{Na)}_{1-2}$ κατά τη μεταβολή της σχετικής αγωγιμότητας από 5% σε 92% (απόσταση ηλεκτροδίων 50 μm). Η ανάπτυξη των αισθητήρων αερίων πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Ινστιτούτου Μακρομοριακής Χημείας της Ακαδημίας Επιστημών της Τσεχίας.

Εντούτοις, σε βάθος χρόνου τα φιλμ δεν διατηρούσαν σταθερά τα χαρακτηριστικά τους σε υψηλά επίπεδα υγρασίας (~ 90%). Μετά από εκτεταμένη έκθεση τα υμένια σχεδόν υγροποιούνταν και εξαπλώνονταν πάνω από τα ηλεκτρόδια. Για αύξηση της ευστάθειας του φιλμ, λοιπόν, τα άτομα νατρίου αντικαταστάθηκαν από άτομα βαρίου με εμβάπτιση του υμενίου για 5min σε διάλυμα BaCl_2 σε $\text{H}_2\text{O-HCl}$ ($\text{pH} = 3$). Κατ' αυτόν τον τρόπο ελήφθησαν φιλμ $[\text{Al(OH)PC(SO}_3\text{)}]_2\text{Ba}$ που δεν παρουσίαζαν ευαισθησία στην υγρασία, αλλά παρέμεναν ιδιαίτερος σταθερά σε υψηλά επίπεδα υγρασίας, ενώ ταυτοχρόνως διατηρούσαν πολύ καλές ημιαγωγικές ιδιότητες (βλ. Κεφ. 3.4.7.5).

3.4.7. Οργανικά τρανζίστορ

3.4.7.1. Σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες νικελίου

Οι διατάξεις σουλφονωμένων φθαλοκυανινών νικελίου ($C_{32}H_{12}NiN_8Na_4O_{12}S_4$, M.B. 979,40, σχήμα 1.22α) επιδεικνύουν πολύ καλά χαρακτηριστικά. Μία πληθώρα παραμέτρων εξετάζονται, όπως και στην περίπτωση των μη διαλυτών αντιστοιχών τους (σχήματα 3.30 και 3.31).



Σχήμα 3.30: Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου οργανικών FET με φιλμ φθαλοκυανίνης νικελίου 50 nm, οργανικό κανάλι 30 μm και διηλεκτρικό πάχους 42 nm: (α) διάταξη με $NiPCS_{1,3}$ και (β) διάταξη με $NiPCS_{3,3}$.

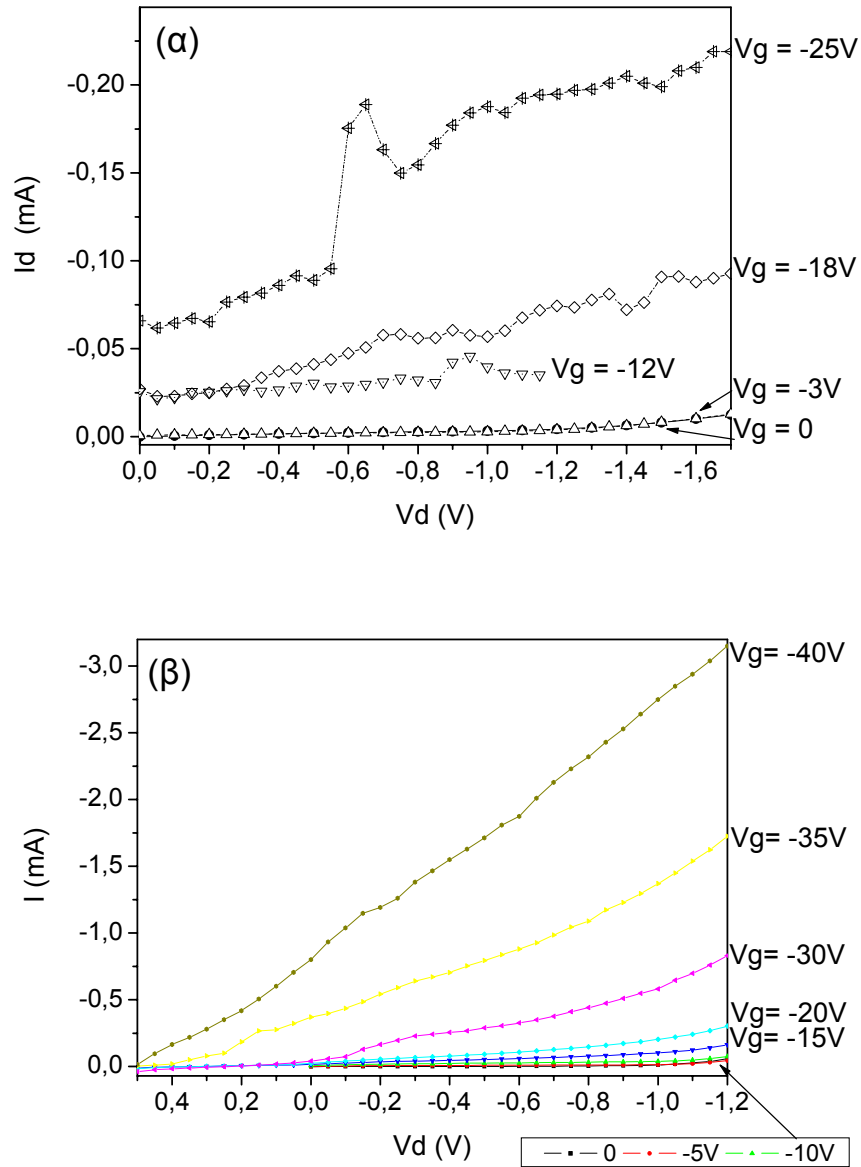


Στην περίπτωση της διάταξης με κανάλι NiPCS_{1,3} χρησιμοποιήθηκε μίγμα αναλογίας 50% NiPCS₂, 50% NiPCS₃ και λιγότερο από 1% NiPCS₁ και NiPCS₄. Η τιμή της ευκινησίας πεδίου υπολογίζεται σε $\mu = 1,08 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$, ενώ η τάση κατωφλίου σε $V_{th} = -0,8\text{V}$ και ο λόγος ON/OFF σε 5×10^3 , όπου $I_{ON} \equiv I_d(V_g = -4 \text{ V}, V_d = -0,3 \text{ V})$ και $I_{OFF} \equiv I_d(V_g = 0, V_d = -0,3 \text{ V})$.

Στην περίπτωση του NiPCS_{3,3} σαν ενεργό κανάλι, η ευκινησίας πεδίου είναι $\mu = 0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$, η τάση κατωφλίου $V_{th} = -1,42 \text{ V}$ και ο λόγος ON/OFF 10^3 , όπου $I_{ON} \equiv I_d(V_g = -15 \text{ V}, V_d = -0,15 \text{ V})$ και $I_{OFF} \equiv I_d(V_g = 0, V_d = -0,15 \text{ V})$. Η αγωγιμότητα του οργανικού φιλμ στην περίπτωση του NiPCS_{3,3} υπολογίζεται σε $10^{-3} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}\text{m}^{-1}$. Για το λόγο αυτό στις χαρακτηριστικές ρεύματος της διάταξης αυτής δε σχηματίζεται ικανοποιητική περιοχή κόρου, γεγονός που υποβοηθάται και από τα άτομα νατρίου που συνεισφέρουν οι υποκαταστάτες (SO₃Na) των μορίων. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός πως για $V_d = 0$, το $I_d < 0$.

Επίσης, η διάταξη με κανάλι NiPCS_{3,3} παρουσίασε ρεύμα της τάξης των μA , σε αντίθεση με εκείνη που έχει κανάλι NiPCS_{1,3}, η οποία κυμαίνεται στην τάξη των mA . Αυτό ενδεχομένως συμβαίνει επειδή στη διάταξη της NiPCS_{3,3}, όπου η αναλογία σουλφονικών ομάδων ανά μόριο είναι μεγαλύτερη, υπάρχει συγκέντρωση ιόντων νατρίου στην κάθοδο. Σχηματίζεται, λοιπόν, ένα φράγμα Schottky το οποίο παρεμποδίζει τη ροή του ρεύματος.

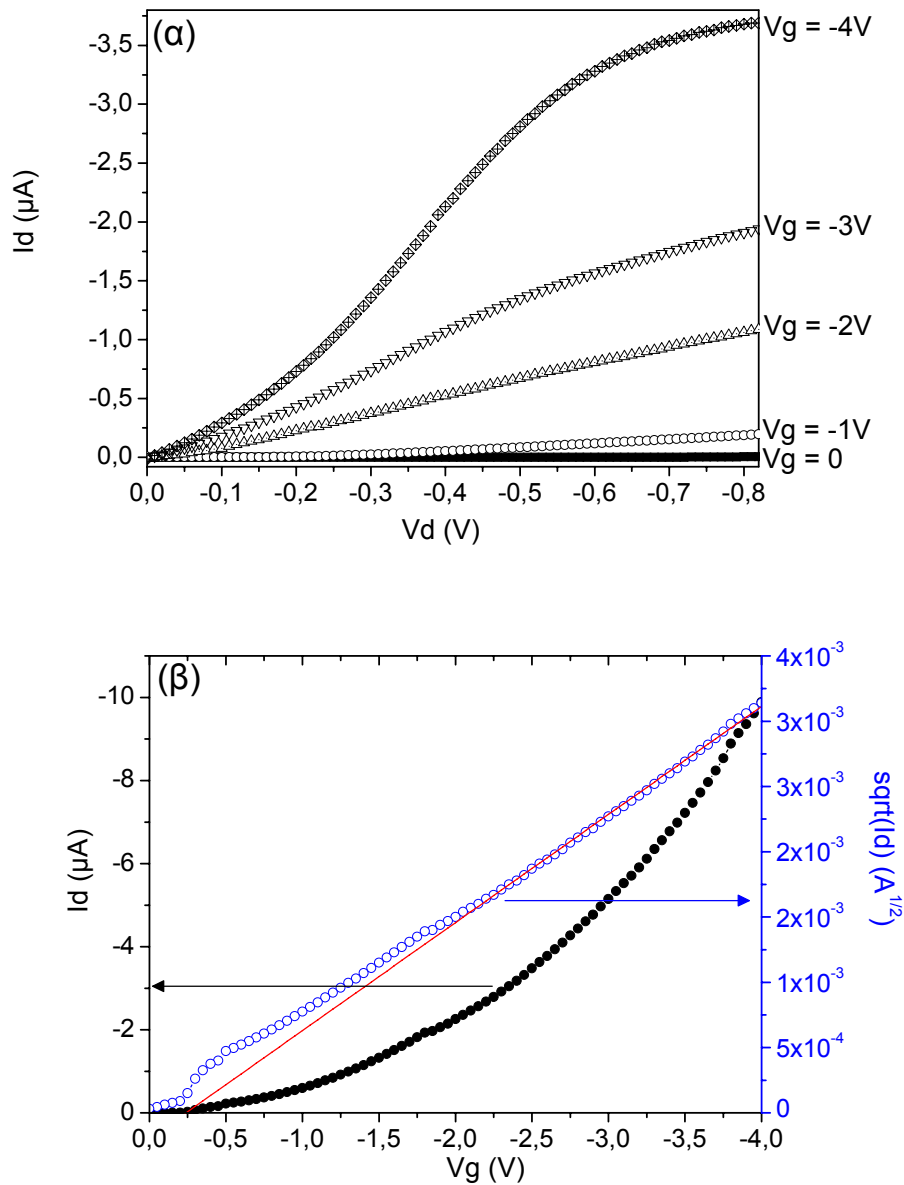
Οι ευκινησίες των διατάξεων FET των σουλφονωμένων φθαλοκυανινών Ni είναι πολύ υψηλές. Τα αποτελέσματα αποκτούν επιπρόσθετο ενδιαφέρον από το γεγονός ότι η παρασκευή των δειγμάτων είναι εξαιρετικά εύκολη, χωρίς να απαιτεί πολύπλοκες και χρονοβόρες διαδικασίες, όπως εξάχνωση. Παρασκευάζονται με ρίψη σταγόνας από διαλύματα συγκεντρώσεως 1% κ.β. και κατόπιν θερμαίνονται. Οι διατάξεις που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι αυτά που τα υμένα προκύπτουν από απλή ρίψη σταγόνας και κατόπιν ανόπτηση σε θερμοκρασία 50°C. Οι συνθήκες αυτές προέκυψαν μετά από εξέταση σειράς άλλων συνθηκών κατασκευής των διατάξεων. Για παράδειγμα, το spin-coating δεν έδινε τα επιθυμητά αποτελέσματα (σχήμα 3.31α), ενώ ανόπτηση σε άλλες θερμοκρασίες, π.χ. 60°C επηρέαζαν αρνητικά τις χαρακτηριστικές καμπύλες (σχήμα 3.31β).



Σχήμα 3.31: Για τις διατάξεις σουλφονωμένων φθαλοκυανινών NiPCS_{1,3}:
(α) spin-coating και ανόπτηση στους 50°C σε επαφή με ενεργό κανάλι 30 μm,
(β) drop-casting και ανόπτηση στους 60°C σε επαφή με ενεργό κανάλι 30 μm
τα αποτελέσματα δεν είναι τα επιθυμητά.

3.4.7.2. Σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες χαλκού

Μία άλλη κατηγορία σουλφονωμένων φθαλοκυανινών που εξετάζονται είναι αυτές του χαλκού ($C_{32}H_{16}CuN_8Na_4O_{12}S_4$, M.B. 988,28, σχήμα 1.22β). Οι χαρακτηριστικές καμπύλες που προκύπτουν από τις ηλεκτρικές μετρήσεις είναι επίσης καλές (σχήμα 3.32).



Σχήμα 3.32: (α) Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου οργανικού FET με φιλμ φθαλοκυανίνης χαλκού 57 nm, ενεργό κανάλι 5 μm και διηλεκτρικό πάχους 42 nm. Παρασκευή με spin-coating διαλύματος 3% και ανόπτηση στους 50°C. (β) Για την ίδια διάταξη, χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς, όταν η τάση πύλης ισούται με την τάση απαγωγού ($I_d = f(V_d=V_g)$).



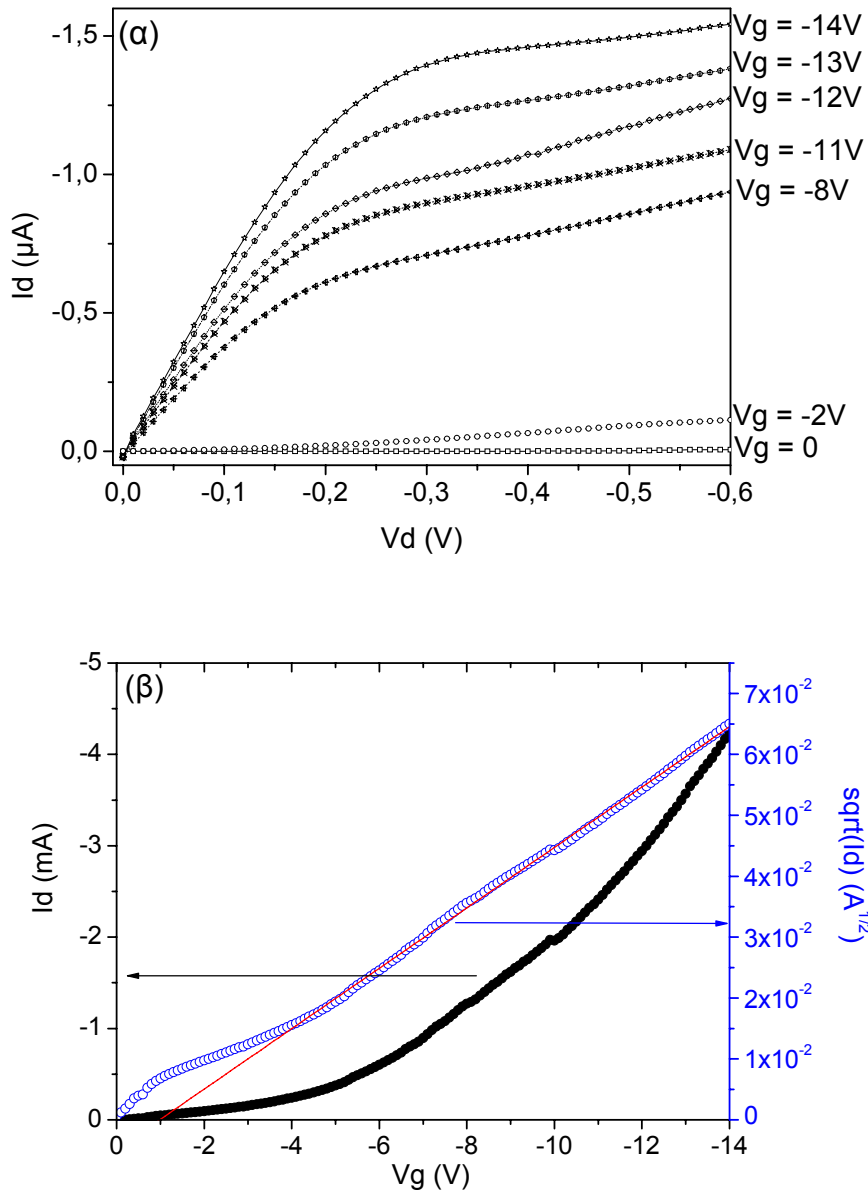
Στις διατάξεις FET των σουλφονωμένων φθαλοκυανινών χαλκού CuPCS_{3,8} οι ευκινησίες είναι εξίσου υψηλές. Τα ενεργά κανάλια παρασκευάζονται με spin-coating από διαλύματα συγκεντρώσεως 3% κ.β. και κατόπιν θερμαίνονται στους 50°C. Οι τιμές της ευκινησίας είναι υψηλές για OFETs τέτοιου τύπου, $\mu = 0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ο λόγος ON/OFF προκύπτει 10^4 και η τάση κατωφλίου -0,24V.

Η υστέρηση που παρατηρείται για χαμηλές τιμές τάσης απαγωγού (ως -0,3V, σχήμα 3.32α) στην χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος, πιθανώς οφείλεται σε μη-ωμική επαφή του υλικού της συγκεκριμένης μεταλλοφθαλοκυανίνης με τα ηλεκτρόδια. Παρατηρούνται, λοιπόν, φαινόμενα επαφής Schottky, τα οποία επηρεάζουν τη συμπεριφορά του τρανζίστορ.

3.4.7.3. Σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες κοβαλτίου

Οι σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες Co ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{CoN}_8\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, M.B. 755,54, σχήμα 1.22γ) παρουσιάζουν παρεμφερή χαρακτηριστικά, ενώ παρασκευάζονται με spin-coating από διαλύματα συγκεντρώσεως 0,125% κ.β. και κατόπιν θερμαίνονται στους 50°C (σχήμα 3.33).

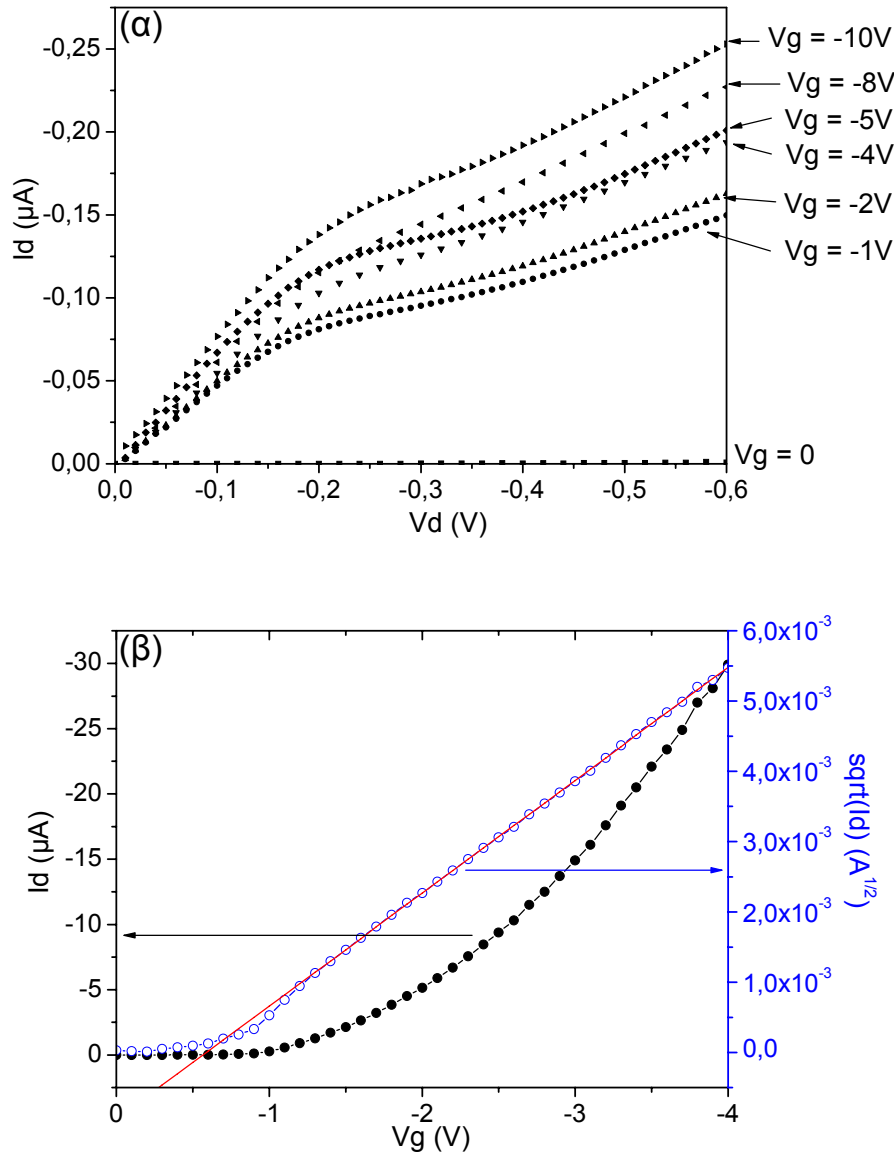
Όσον αφορά τις διατάξεις αυτές, η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε είναι CoPCS_{1,5} και οι προκύπτουσες τιμές ευκινησίας είναι υψηλές ($\mu = 0,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ο δε λόγος ON/OFF είναι 10^3 , ικανοποιητικός για το είδος των εφαρμογών στο οποίο απευθύνονται τα υλικά αυτά. Η τάση κατωφλίου υπολογίζεται στα -0,99V.



Σχήμα 3.33: Οργανικό FET με φιλμ φθαλοκυανίνης κοβαλτίου 50 nm, ενεργό κανάλι 10 μm και διηλεκτρικό πάχους 42 nm. Παρασκευή με spin-coating διαλύματος 0,125% και ανόπτηση στους 50°C. (α) Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου. (β) Χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς, όταν η τάση πύλης ισούται με την τάση απαγωγού. Ο λόγος ON/OFF προκύπτει 10^3 και η τάση κατωφλίου -0,99 V.

3.4.7.4. Σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες ψευδαργύρου

Οι σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες Zn ($C_{32}H_{14}ZnN_8Na_2O_6S_2$, M.B. 781,99, σχήμα 1.22δ) παρουσιάζουν καλά χαρακτηριστικά. Οι διατάξεις παρασκευάζονται με spin-coating από διαλύματα συγκεντρώσεως 1% κ.β. και κατόπιν θερμαίνονται στους $50^\circ C$ (σχήμα 3.34). Χρησιμοποιείται δείγμα αναλογίας $ZnPCS_{1,5}$.



Σχήμα 3.34: (α) Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου οργανικού FET με φιλμ σουλφονωμένης φθαλοκυανίνης ψευδαργύρου, ενεργό κανάλι 10 μm και διηλεκτρικό πάχους 42 nm. (β) Για την ίδια διάταξη, χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς, όταν η τάση πύλης ισούται με την τάση απαγωγού.

Προκύπτει εξίσου υψηλή τιμή ευκινησίας, $\mu=0,02 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$, λόγος ON/OFF 5×10^2 και το V_{th} υπολογίζεται σε $-0,59 \text{ V}$.



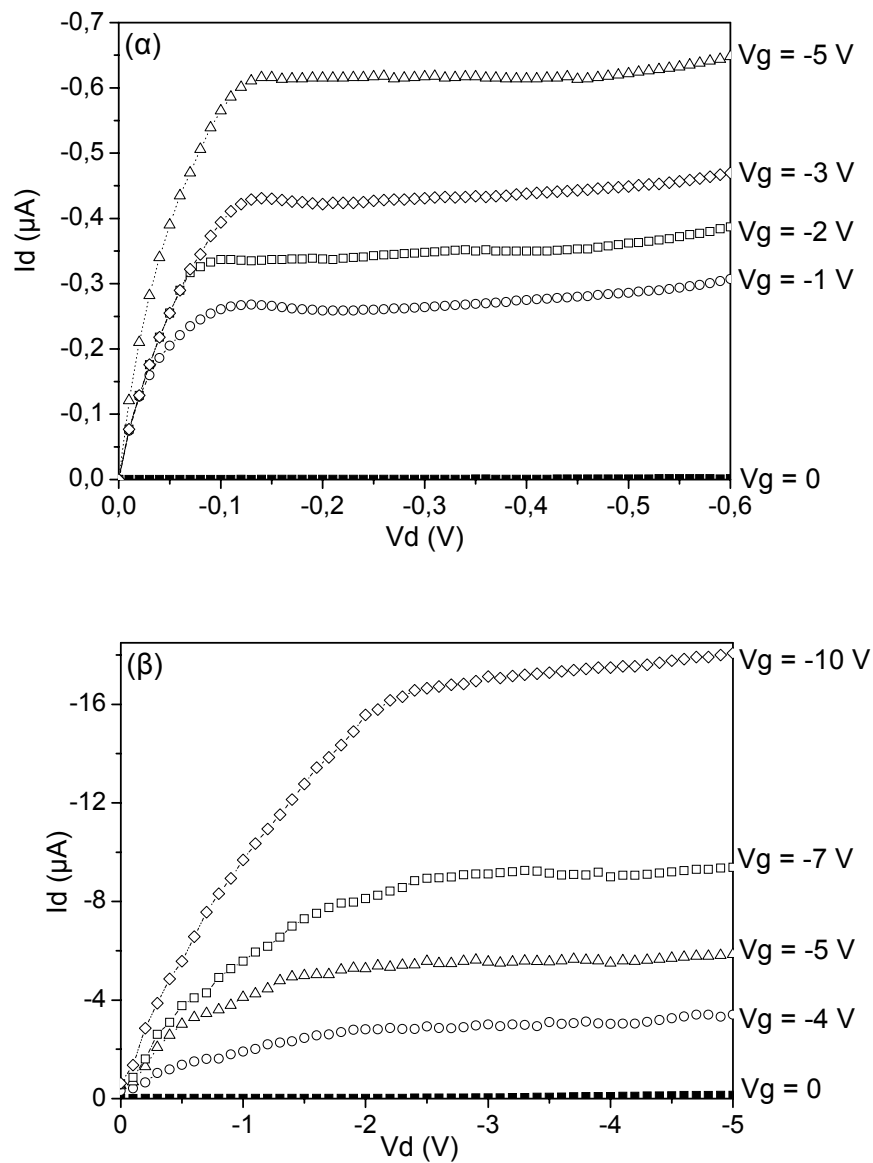
3.4.7.5. Σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες αργιλίου

Στην περίπτωση των σουλφονωμένων φθαλοκυανινών Al ($C_{32}H_{15}AlNa_2N_8O_7S_2$, M.B. 760,6, σχήμα 1.22ε) εξετάζονται δύο περιπτώσεις, αμφότερες παρασκευασμένες από διαλύματα συγκεντρώσεως 5% κ.β. με διαλύτη NH_3 . Η πρώτη είναι με απλό spin-coating και κατόπιν ανόπτηση στους $50^\circ C$ (σχήμα 3.35α), ενώ στη δεύτερη η διάταξη μετά το spin-coating εμβαπτίζεται σε υδατικό διάλυμα 5% κ.β. $BaCl_2$ με 4% κ.ό. HCl , ώστε το νάτριο να αντικατασταθεί με βάριο και το υμένιο να είναι αδρανές στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο (σχήμα 3.35β). Αμφότερες οι περιπτώσεις παρουσιάζουν καλά χαρακτηριστικά, που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4.

Διάταξη	Ευκινησία ($cm^2V^{-1}sec^{-1}$)	Λόγος ρεύματος ON/OFF	Τάση κατωφλίου (V)
Al(OH)PCS _{1,5}	0,1	10^3	-0,87
Al(OH)PCS _{1,5} (σε δ/μα $BaCl_2$ με HCl)	0,02	5×10^2	-1,14

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά των διατάξεων του σχήματος 3.35.

Ο λόγος διαφοροποίησης των τιμών V_{th} και I_{ON}/I_{OFF} είναι, προφανώς, η υποκατάσταση του νατρίου με βάριο. Κατά την υποκατάσταση αυτή, περιορίστηκε η ευκινησία των ιόντων, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται μέσα στο υλικό είναι λιγότερο ισχυρό, συγκριτικά με την περίπτωση του νατρίου. Το τρανζίστορ λειτουργεί, συνεπώς, σε μεγαλύτερες τάσεις απαγωγού.



Σχήμα 3.35: Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου οργανικών FET με φιλμ σουλφονωμένης φθαλοκυανίνης αργιλίου και διηλεκτρικό πάχους 42 nm, όπως προκύπτει σε επαφή 5 μm :
(α) spin-coating διαλύματος 5%,
(β) spin-coating διαλύματος 5% και εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα BaCl_2 με HCl .



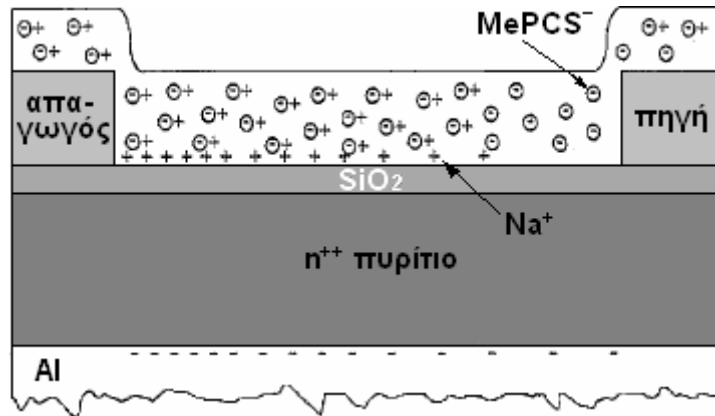
3.5. Ερμηνεία της λειτουργίας των τρανζίστορ υποκατεστημένων μεταλλοφθαλοκυανινών σε χαμηλές τάσεις – ο ρόλος των ιόντων

Οι διατάξεις τρανζίστορ που κατασκευάστηκαν μελετήθηκαν ενδελεχώς για πιθανή ύπαρξη διαρροών. Μία πιθανή διαρροή σε τέτοιου είδους διατάξεις είναι από το βαρέως νοθευμένο υπόστρωμα, μέσω του διηλεκτρικού, στα ηλεκτρόδια, δηλαδή ένα ρεύμα I_{dg} . Για το λόγο αυτό έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις μεταξύ πηγής και πύλης, πριν αποθεθεί το οργανικό υμένιο. Το αποτέλεσμα ήταν ρεύμα στα όρια του θορύβου του pico-αμπερομέτρου 4140B της Hewlett Packard που χρησιμοποιείται, δηλαδή $\sim 5 \cdot 10^{-14}$ A. Το ρεύμα, λοιπόν, που μετράται είναι από τα φαινόμενα που διέπουν τη διάταξη και όχι από το υπόστρωμα.

Ένα πλεονέκτημα των διατάξεων με χρήση σουλφονωμένων φθαλοκυανινών ως ενεργό κανάλι σε σχέση με τις διατάξεις των μη υποκατεστημένων αντιστοιχών τους, αλλά και με τα παραδοσιακά τρανζίστορ πυριτίου, είναι το γεγονός πως λειτουργούν με χαμηλές τάσεις απαγωγού (ως -1V).

Η τιμή της διαγωγιμότητας στη διάταξη με κανάλι NiPCS_{1,3} είναι $0,75 \times 10^{-4}$ S, όντας αισθητά μεγαλύτερη της τιμής που αναφέρεται για τα τρανζίστορ υδρογονωμένου άμορφου πυριτίου ($\sim 10^{-6}$ S) [122]. Η αγωγιμότητα του καναλιού είναι 0,1 S/cm, προκαλώντας τιμή ρεύματος της τάξης των mA. Η αύξηση της παρουσίας σουλφονικών ομάδων έχει ως αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά της διάταξης να είναι χειρότερα, όπως φαίνεται στην περίπτωση του NiPCS_{3,3} (σχήμα 3.30). Ο ωμικός παράγοντας της καμπύλης $I_d - V_d$ γίνεται πιο σημαντικός, ενώ η διαγωγιμότητα παίρνει την τιμή $0,3 \times 10^{-7}$ S, μειωμένη σχετικά με την περίπτωση της NiPCS_{1,3}.

Το γεγονός αυτό φαίνεται να είναι ανάλογο της περίπτωσης των OFET με πύλη πολυ-ηλεκτρολύτη (polyelectrolyte-gated OFETs) [123 - 124]. Στην περίπτωση των διατάξεων σουλφονωμένων φθαλοκυανινών, τα ιόντα νατρίου που βρίσκονται στο κανάλι συνεισφέρουν στις μετρούμενες χαρακτηριστικές της διάταξης. Όταν στην πύλη επιβάλλεται μία αρνητική τιμή τάσης, ένα μέρος των ιόντων αυτών συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια και κοντά στο ηλεκτρόδιο του απαγωγού (σχήμα 3.36). Προξενούν, έτσι, ηλεκτρική πόλωση (electrical polarization) μέσα στο φιλμ και τελικά αυξάνουν τη χωρητικότητα της διάταξης. Εξάλλου, τα μόρια των φθαλοκυανινών είναι αρνητικά φορτισμένα, προσφέροντας ευδόκιμες θέσεις για μεταφορά φορτίου μέσω οπών. Αμφότεροι οι μηχανισμοί συνεισφέρουν στη μείωση της τάσης λειτουργίας (απαγωγού) και σε υψηλότερες τιμές έντασης ρεύματος.

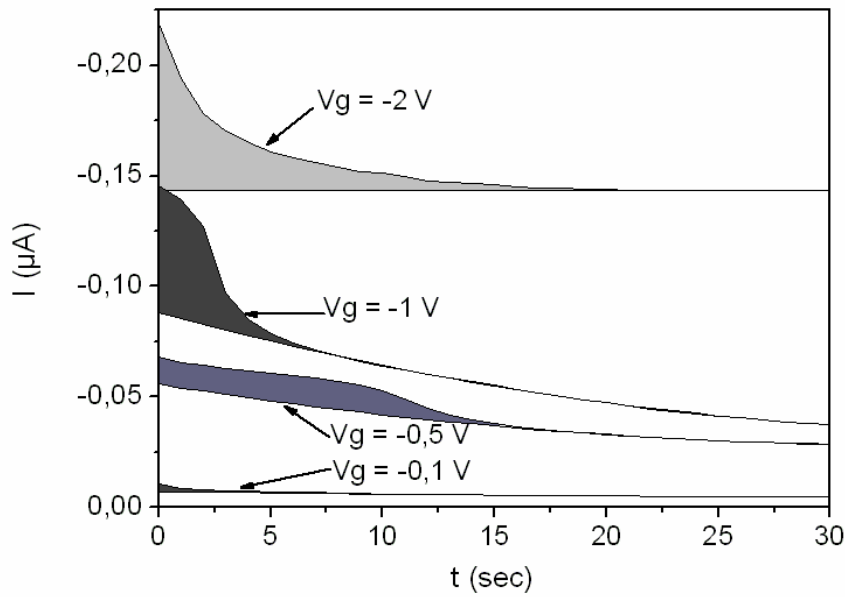


Σχήμα 3.36: Κίνηση των ιόντων κατά την εφαρμογή μίας αρνητικής τάσης πύλης.

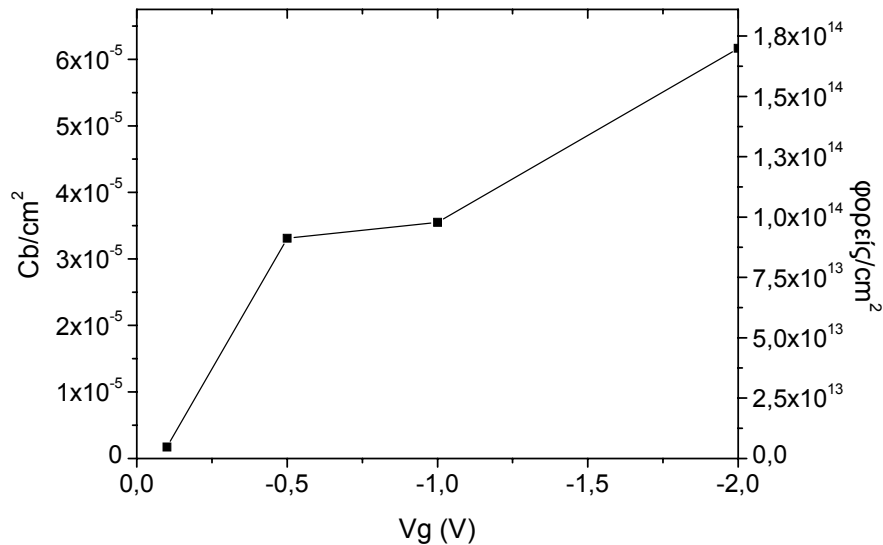
Για να αποσαφηνιστεί αυτή η μετακίνηση φορτίου, μετρήθηκε η σχέση της έντασης του ρεύματος απαγωγού ως προς το χρόνο, αφού εφαρμόστηκε μία τάση πύλης για $t = 0$. Οι σκιαγραμμισμένες περιοχές (σχήμα 3.37) αναπαριστούν τη διάχυση του ιοντικού φορτίου. Μετά από ολοκλήρωση, λαμβάνεται το καθαρό φορτίο. Η χωρητικότητα λόγω του φαινομένου αυτού υπολογίζεται σε $C'_{ion} = 15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, ενώ του οξειδίου πύλης είναι $C'_{ox} = 0,04 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Η διάχυση των ιόντων αναμένεται να επηρεάζει την ταχύτητα μεταγωγής (switching time) του τρανζίστορ, περιορίζοντας τη συχνότητα στην τάξη μερικών εκατοντάδων Hz.

Κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων και με την επιβολή μίας τάσης πύλης, υπάρχει μετακίνηση φορτίου με την πάροδο του χρόνου t . Αρχικά φαίνεται να μετακινούνται ιόντα, τα οποία τελικά παγιδεύονται και στο τέλος μετακινούνται μόνο οπές, οι οποίες ανήκουν στο υλικό και όχι πλέον ιόντα.

Μπορεί, λοιπόν, να υπολογιστεί το φορτίο ρ (Cb/cm^2) που μετακινείται. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 3.38. Προκύπτει, επομένως, και η συγκέντρωση οπών (holes/cm^2) που αντιστοιχεί. Οι τιμές αυτές είναι αναμενόμενες και συμφωνούν με βιβλιογραφικές πηγές για τρανζίστορ άλλων οργανικών υλικών [123 - 124].



Σχήμα 3.37: Εξάρτηση του ρεύματος απαγωγού από το χρόνο, για διαφορετικές τάσεις πύλης. Οργανικό FET με φιλμ NiPCS_{1,3} 50 nm, ενεργό κανάλι 30 μm και διηλεκτρικό πάχους 42 nm.

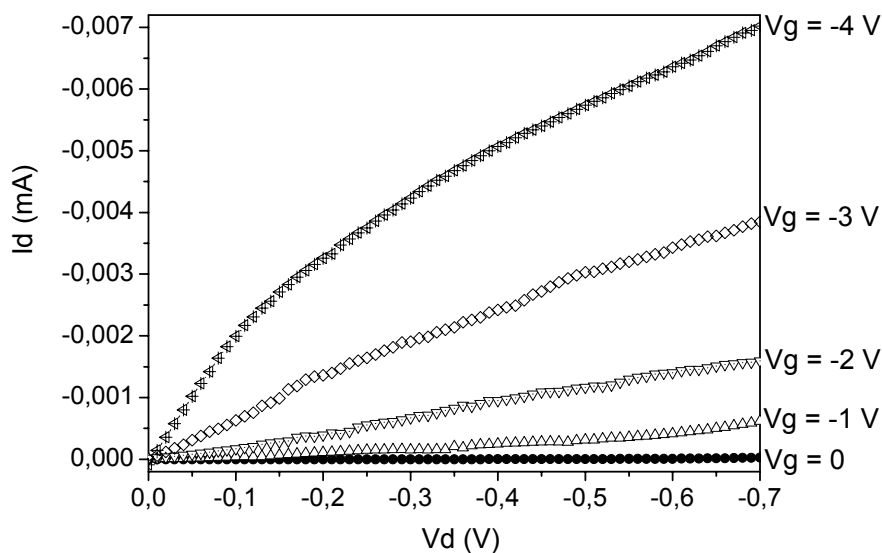


Σχήμα 3.38: Συγκέντρωση φορτίου και οπών για διαφορετικές τάσεις πύλης. Οργανικό FET με φιλμ NiPCS_{1,3} 50 nm, ενεργό κανάλι 30 μm και διηλεκτρικό πάχους 42 nm.

Το συμπέρασμα, λοιπόν, είναι πως αρχικά υπάρχει κίνηση θετικών ιόντων τα οποία βρίσκονται στο οργανικό φιλμ και τα οποία μετά από ορισμένο χρόνο παγιδεύονται. Για μεγαλύτερους χρόνους κινούνται μόνο οπές, ένα μικρό μέρος των οποίων παγιδεύεται σταδιακά μέσα στο κανάλι. Για το λόγο αυτό παρατηρείται ελάττωση της τιμής του ρεύματος με την πάροδο του χρόνου (καμπύλες υποβάθρου, σχήμα 3.37).

3.6. Γήρανση των διατάξεων

Οι διατάξεις αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος για τρεις μήνες, ώστε να εξεταστεί η συμπεριφορά των τρανζίστορ μετά από γήρανση στις συνθήκες αυτές. Οι χαρακτηριστικές που λαμβάνονται για τη διάταξη του σχήματος 3.30(α), απεικονίζονται στο σχήμα 3.39. Εξακολουθεί να συμπεριφέρεται, δηλαδή, σαν τρανζίστορ, αλλά με μειωμένη τιμή ευκινήσιας. Η τιμή της ευκινήσιας που προκύπτει είναι $0,007 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ για λόγο $Z/L=475$, δηλαδή απώλεια 99% σε σχέση με τη διάταξη όταν παρασκευάστηκε. Παρ' ολ' αυτά, οι χαρακτηριστικές που η διάταξη παρουσιάζει μετά από τρεις μήνες είναι ικανοποιητικές. Διευκρινίζεται ότι σε καμία περίπτωση η πτώση της τιμής αγωγιμότητας δεν είναι ραγδαία. Οι διατάξεις, όταν παρασκευάζονται, μετρούνται για τουλάχιστον δέκα ημέρες, χωρίς να παρουσιάζουν αλλοίωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους ή μείωσης της τιμής της ευκινήσιας.

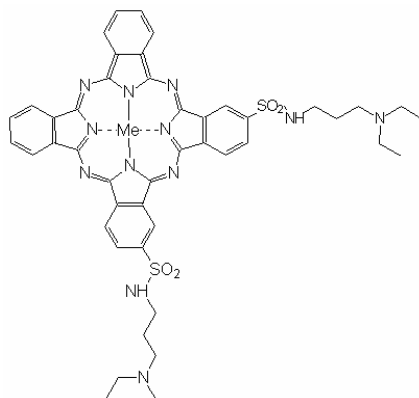


Σχήμα 3.39: Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου του οργανικού FET με φιλμ $\text{NiPCS}_{1,3}$ (σχήμα 3.30) μετά την πάροδο 3 μηνών. Πάχος φιλμ 50 nm, ενεργό κανάλι 30 μm και πάχος διηλεκτρικού 42 nm.

Η μείωση της τιμής της ευκινήσιας οφείλεται στην παρείσφρηση στο οργανικό φιλμ παραγόντων από το περιβάλλον, οι οποίοι δεσμεύουν τους φορείς, εκφυλίζοντας τελικά τις επιδόσεις του τρανζίστορ.

3.7. Φθαλοκυανίνες Μετάλλων υποκατεστημένες με σουλφοναμίδια

Επιχειρείται η χρήση μεταλλοφθαλοκυανινών υποκατεστημένων με σουλφοναμίδια (δηλαδή οργανικές ενώσεις που περιέχουν την ομάδα $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, σχήμα 3.40) ως ενεργό κανάλι, για την παρασκευή διατάξεων τρανζίστορ. Σε αντίθεση με τις σουλφονικές υποκατεστημένες μεταλλοφθαλοκυανίνες που διαλύονται στο νερό, στην περίπτωση αυτή ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το χλωροφόρμιο.



Σχήμα 3.40: Μοριακός τύπος υποκατεστημένης με σουλφοναμιδική ομάδα φθαλοκυανίνης, $\text{MePC}(\text{Sulphonamide})_x$, για $x = 2$.

3.7.1. Πειραματική διαδικασία

Οι μεταλλοφθαλοκυανίνες που υποκαθίστανται με σουλφοναμιδικές ομάδες, $\text{MePC}(\text{Sulphonamide})_x$, συντέθηκαν στο Ινστιτούτο Μακρομοριακής Χημείας της Ακαδημίας Επιστημών της Τσεχίας με χλωροσουλφούρωση (chlorosulfonation) από μη-υποκατεστημένες φθαλοκυανίνες και τα προϊόντα αντέδρασαν με την κατάλληλη αμίνη. Τα διάφορα μόρια που μελετήθηκαν, ανάλογα με το κεντρικό μεταλλικό ιόν, αναφέρονται στον πίνακα 3.5.

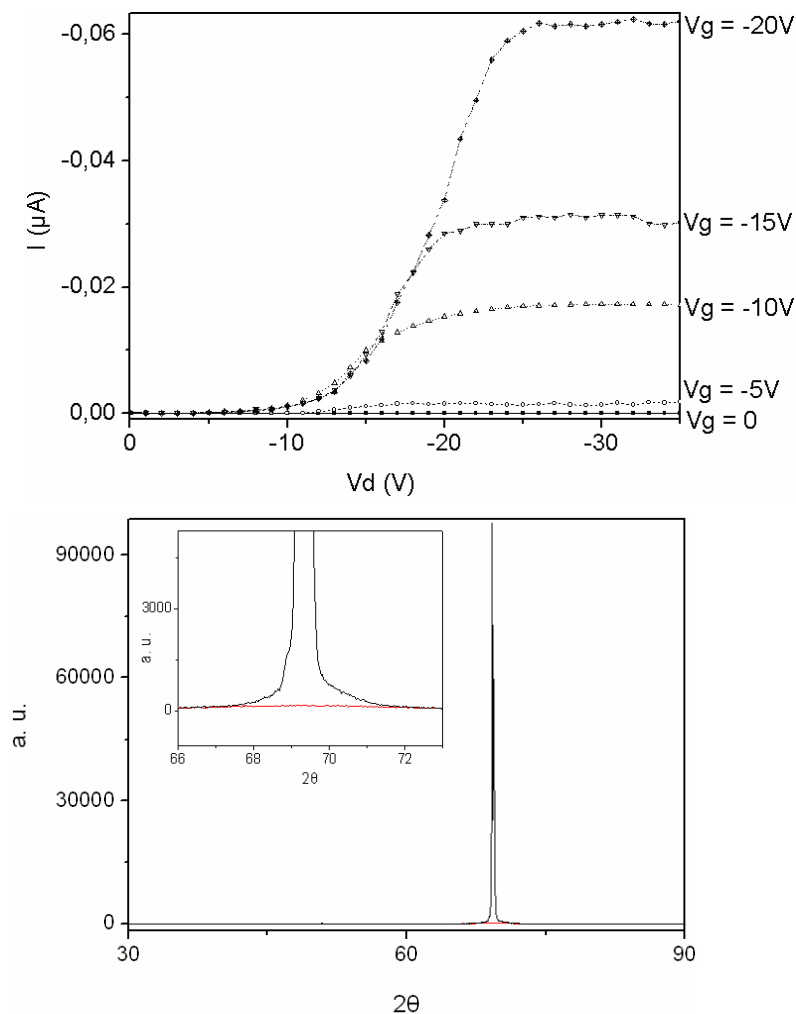
Me =	Μόριο
H ₂	H ₂ PC(Sulphonamide) _{1,5}
Cu	CuPC(Sulphonamide) _{1,5}
Zn	ZnPC(Sulphonamide) _{1,5}
Fe	FePC(Sulphonamide) _{1,5}
Ni	NiPC(Sulphonamide) _{1,5}
Cu	CuPC(Sulphonamide) _{1,5}

Πίνακας 3.5: Τα μόρια υποκατεστημένης φθαλοκυανίνης που μελετήθηκαν, ανάλογα με το κεντρικό μεταλλικό ιόν.

Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου παρασκευάστηκαν σε υπόστρωμα Si/SiO₂ με spin coating. Η ταχύτητα περιστροφής ήταν 3000 rpm και για τα φιλμ χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα χλωροφορμίου. Ακολουθούσε ανόπτηση στους 140°C για 5 ώρες. Τα πάχη των υμενίων ήταν περίπου 50nm.

3.7.2. Αποτελέσματα

Το μόνο μόριο που έδωσε ικανοποιητικές χαρακτηριστικές τρανζίστορ ήταν το H₂PC(Sulphonamide)_{1,5} (σχήμα 3.41α). Η τιμή της ευκινησίας είναι $\mu = 1,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ο λόγος ON/OFF προκύπτει 5×10^3 και η τάση κατωφλίου -0,61V.



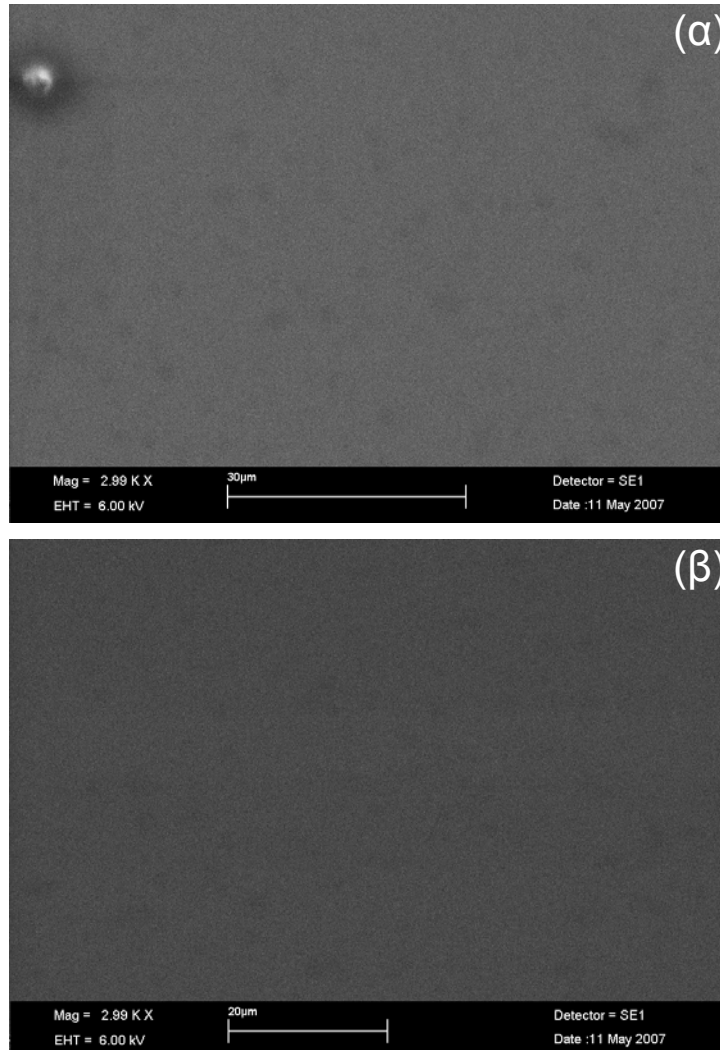
Σχήμα 3.41: (α) Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου οργανικού FET με φιλμ υποκατεστημένης με σουλφοναμιδική ομάδα φθαλοκυανίνης υδρογόνου πάχους 100 nm, σε διηλεκτρικό πάχους 42 nm για διάταξη με πλάτος πύλης 2μm. Απόθεση με spin-coating.

(β) Φάσμα XRD της ίδιας διάταξης, σε υπόστρωμα πυριτίου: — με ανόπτηση και — χωρίς ανόπτηση (στο ένθετο γίνεται εστίαση στην επίμαχη περιοχή).

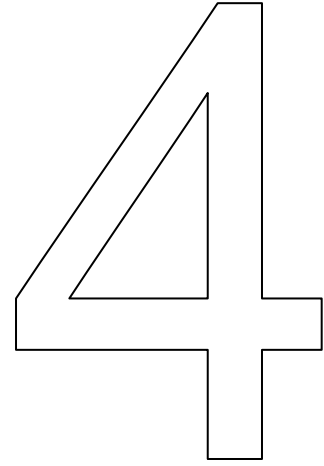


Από το σχήμα 3.41β είναι εμφανής η ευεργετική επίδραση της ανόπτησης στο υμένιο που χρησιμεύει ως ενεργό κανάλι. Η κρυστάλλωση είναι και ο λόγος που τα μόρια με μεταλλικό ιόν αντί για υδρογόνο αδυνατούσαν να δώσουν ένα ικανοποιητικό κανάλι για χρήση ως τρανζίστορ. Στην περίπτωση τους, παρά την ανόπτηση, δε σχηματιζόταν ένα καλώς ορισμένο πλέγμα.

Η ευεργετική δράση της ανόπτησης είναι εμφανής και στο σχήμα 3.42, όπου για δύο ίδια δείγματα αυτό που έχει υποστεί θέρμανση είναι πιο ομοιογενές.



Σχήμα 3.42: Εικόνα SEM ενός φιλμ υποκατεστημένης με σουλφοναμιδική ομάδα φθαλοκυανίνης υδρογόνου. Απόθεση με spin-coating. (α) Χωρίς ανόπτηση και (β) μετά την ανόπτηση.



Κεφάλαιο

Συμπεράσματα & Προοπτικές

4.1.	Συμπεράσματα	116
4.2.	Προοπτικές	120

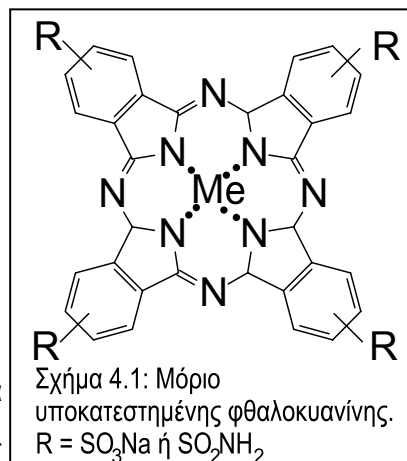
4.1. Συμπεράσματα

Τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET), τα οποία βασίζονται σε ολιγομερή ή πολυμερικά υλικά, έχουν δυνατότητες εφαρμογών σε τομείς όπου η χρήση των ανόργανων FET είναι και δύσκολη και πολυδάπανη. Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής ευκινησίας των ημιαγωγίμων οργανικών στρωμάτων, τα OFET δεν μπορούν να συναγωνιστούν την απόδοση των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου που βασίζονται σε ανόργανους ημιαγωγούς. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οργανικά FET που παρουσιάζουν ανταγωνιστικές τιμές ευκινησίας και λόγου ρεύματος ON/OFF σε σύγκριση με τις διατάξεις αμόρφου πυριτίου, καθιστώντας τα κατάλληλα για εφαρμογές οι οποίες απαιτούν μεγάλη επιφάνεια κάλυψης, ευκαμψία, κατασκευή σε χαμηλές θερμοκρασίες και, κυρίως, χαμηλό κόστος.

Μελετήθηκε πληθώρα υποστρωμάτων και αρχιτεκτονικής διατάξεων. Η βέλτιστη δομή που τελικά χρησιμοποιήθηκε σε κοινή αναφορά αποτελείται από βαρέως νοθευμένα n^{++} δισκία πυριτίου ως επαφή πύλης, με μονωτικό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου ως διηλεκτρικό πύλης και αλληλεπικαλυπτόμενη δομή ηλεκτροδίων χρωμίου και χρυσού, ως ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού, τα οποία δημιουργούν ωμικές επαφές με το οργανικό υλικό. Οι επαφές πηγής και απαγωγού σχηματίζονται με τη βοήθεια λιθογραφίας.

Οι οργανικές ουσίες που ως επί το πλείστον μελετούνται ανήκουν στην οικογένεια των φθαλοκυανινών μετάλλων. Ειδικότερα:

- Μόρια μεταλλοφθαλοκυανινών (MePCs, όπου $Me=Ni$ ή Co). Αποτίθενται στη διάταξη με εξάχνωση.
- Υποκατεστημένα με θειική ομάδα μόρια μεταλλοφθαλοκυανινών (σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες ή $MePCS_x$ όπου $Me=Ni, Cu, Zn, Co$ ή Al), τα οποία διαλύονται με ευκολία στο νερό και αποτελούν ένα καινοτόμο πεδίο έρευνας των πλαστικών ηλεκτρονικών, λόγω της ευκολίας κατασκευής τους. Αποτίθενται είτε με ρίψη σταγόνας ή δια περιστροφής.
- Υποκατεστημένα με σουλφοναμιδική ομάδα μόρια φθαλοκυανινών ($MePC(Sulphonamide)_x$), τα οποία επίσης διαλύονται με ευκολία, αλλά στο





χλωροφόρμιο και αποτελούν μία ενδιαφέρουσα περίπτωση μελέτης, όπως τα μόρια με υποκαταστάτη θειικές ομάδες. Αποτίθενται δια περιστροφής.

Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες Χ (XPS) αποκάλυψαν την ύπαρξη μόνο άνθρακα, αζώτου και του επιμέρους μετάλλου στην επιφάνεια των εξαχνούμενων MePC. Τα παραπάνω στοιχεία ανιχνεύθηκαν στην αναλογία που προβλέπεται από το μοριακό τύπο του μορίου. Στην περίπτωση των σουλφονωμένων φθαλοκυανινών, οι ατομικές αναλογίες των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια των υμενίων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1. Στα δείγματα αυτά παρατηρείται περίσσεια άνθρακα και οξυγόνου. Αυτό είναι αναμενόμενο επειδή τα δείγματα παρασκευάστηκαν στην ατμόσφαιρα.

MePCS _x	Metal	C1s/Met	O1s/Met	N1s/Met	S2p/Met	Na1s/Met
NiPCS _{1,3}	Ni2p _{3/2}	42 (32)	8 (7,2)	8 (8)	1,5 (2,4)	1,3 (2,4)
NiPCS _{3,3}	Ni2p _{3/2}	35 (32)	14 (12)	8,2 (8)	3,3 (4)	3,3 (4)
CoPCS _{1,6}	Co2p _{3/2}	42 (32)	20 (4,5)	7,7 (8)	1,5 (1,5)	1,6 (1,5)
CuPCS _{3,8}	Cu2p _{3/2}	46 (32)	13,2 (12)	8,5 (8)	4,4 (4)	3,8 (4)

Πίνακας 4.1: Ατομικές αναλογίες των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια των υμενίων NiPCS_x, CoPCS_x και CuPCS_x. Οι αναμενόμενες ατομικές αναλογίες σύμφωνα με τη χημική δομή των μορίων των φθαλοκυανινών μετάλλων παρουσιάζονται σε παρένθεση (εκτιμώμενη αβεβαιότητα ± 10%).

Μελετήθηκε, επίσης, ο μηχανισμός αγωγιμότητας σε διάταξη OFET φθαλοκυανίνης πάνω σε οξείδιο του κασσιτέρου (ITO). Η αγωγιμότητα καθορίζεται από δύο μηχανισμούς:

- τη μείωση του φράγματος Schottky σε υψηλότερες τιμές τάσης και
- τον έλεγχο του πλήθους των φορέων που φτάνουν στη διεπιφάνεια με ενέργεια ικανή να υπερπηδήσουν τον φραγμό, για χαμηλότερες τιμές τάσης.

Αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξαν πως τα υμένια είναι ομοιόμορφα σε πάχος και τραχύτητα. Αυτό συμβάλλει σε ομοιόμορφη κατανομή της ειδικής αντίστασης του υμενίου, βοηθώντας την ομαλή ροή των φορέων, ώστε να



επιτευχθούν υψηλές τιμές ευκινησίας. Μελέτες φασματοσκοπίας XRD αποκάλυψαν πως η ανόπτηση επιδρά θετικά ώστε το φιλμ να αποκτήσει την απαραίτητη κρυσταλλικότητα για τη διέλευση των φορέων.

Καθότι άλατα, οι διατάξεις σουλφονωμένων φθαλοκυανινών παρουσιάζουν ισχυρή και ταχεία μεταβολή της αγωγιμότητας κατά την αύξηση της σχετικής υγρασίας από 5% σε 92%, κάτι που μπορεί να βρει εφαρμογή σε αισθητήρες υγρασίας. Τα υμένια, όμως, δεν διατηρούσαν σταθερά τα χαρακτηριστικά τους σε υψηλά επίπεδα υγρασίας (~ 90%) για βάθος χρόνου.

Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των οργανικών τρανζίστορ που κατασκευάστηκαν, όπως αυτά προέκυψαν από ηλεκτρικές μετρήσεις.

Δείγμα	Προέλευση	Ευκινησία ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	Λόγος ρεύματος ON/OFF
NiPC	εξάχνωση	10^{-5}	10^2
CoPC	εξάχνωση	6×10^{-4}	10^2
NiPCS _{1,3}	διάλυμα	1,08	5×10^3
NiPCS _{3,3}	διάλυμα	0,02	10^3
CuPCS _{3,8}	διάλυμα	0,02	10^4
CoPCS _{1,5}	διάλυμα	0,2	10^3
ZnPCS _{1,5}	διάλυμα	0,02	5×10^2
Al(OH)PCS _{1,5}	διάλυμα	0,1	10^3
Al(OH)PCS _{1,5} (σε δ/μα BaCl ₂ με HCl)	διάλυμα	0,02	5×10^2
H ₂ PC(sulfonamide) _{1,5}	διάλυμα	10^{-6}	5×10^3

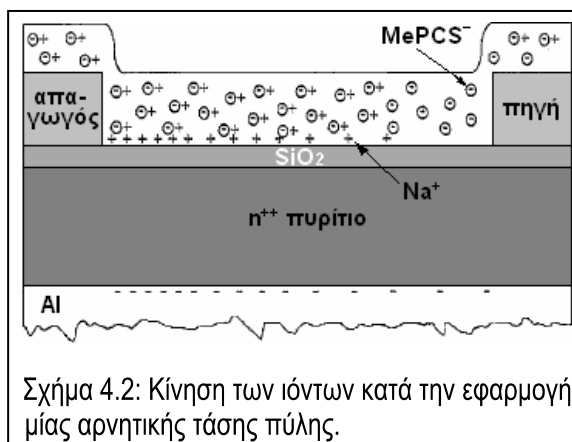
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά των διατάξεων τρανζίστορ με ενεργό κανάλι φθαλοκυανίνες.

Στις εξαχνούμενες NiPC, οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης απαγωγού είναι εξαιρετικές, ενώ στην περίπτωση του CoPC παρουσιάζεται αδυναμία σχηματισμού περιοχής κόρου στην χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου. Ο λόγος είναι η υψηλή αγωγιμότητα του υμενίου. Σύμφωνα με την εξίσωση που περιγράφει το ρεύμα μεταξύ πηγής-απαγωγού I_d , η αγωγιμότητα του υμενίου συμβάλλει στην τιμή του προσθέτοντας το γραμμικό όρο $(\sigma Zt/L)V_d$, ο οποίος δεν επιτρέπει την εμφάνιση ρεύματος κόρου, όπως προβλέπεται από τη θεωρία των τρανζίστορ επίδρασης

πεδίου. Συνεπώς, όσο αυξάνεται η τιμή της αγωγιμότητας σ , τόσο αυξάνεται η απόκλιση από την θεωρητική καμπύλη.

Η διάταξη που παρουσίασε τα περισσότερα ελκυστικά αποτελέσματα από αυτές που μελετήθηκαν, παρουσιάζοντας την υψηλότερη τιμή ευκινησίας, είναι αυτή της σουλφονωμένης φθαλοκυανίνης νικελίου NiPCS_{1,3}. Στην περίπτωση, όμως, της NiPCS_{3,3}, όπου η αναλογία υποκαταστατών (SO₃Na) είναι αυξημένη, δε σχηματίζεται ικανοποιητική περιοχή κόρου, γεγονός που υποβοηθάται και από τα άτομα νατρίου που συνεισφέρουν οι υποκαταστάτες. Ο ρόλος των ιόντων νατρίου γίνεται ακόμη φανερότερος στην περίπτωση της υποκατάστασης του νατρίου με βάριο στο Al(OH)PCS_{1,5}. Μετά την υποκατάσταση αυτή, περιορίζεται η ευκινησία των ιόντων, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται μέσα στο υλικό είναι λιγότερο ισχυρό, συγκριτικά με την περίπτωση του νατρίου. Το τρανζίστορ λειτουργεί, συνεπώς, σε μεγαλύτερες τάσεις απαγωγού.

Ένα πλεονέκτημα των διατάξεων με χρήση σουλφονομένων φθαλοκυανινών ως ενεργό κανάλι σε σχέση με τις διατάξεις των μη υποκατεστημένων αντιστοιχών τους, αλλά και με τα παραδοσιακά τρανζίστορ πυριτίου, είναι το γεγονός πως λειτουργούν με χαμηλές τάσεις απαγωγού (ως -1V). Η λειτουργία των διατάξεων φαίνεται να είναι ανάλογη της περίπτωσης των OFET με πύλη πολυ-ηλεκτρολύτη (polyelectrolyte-gated OFETs). Τα ιόντα νατρίου που βρίσκονται στο κανάλι συνεισφέρουν στις μετρούμενες χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης της διάταξης. Όταν στην πύλη εφαρμόζεται μία αρνητική τιμή τάσης, ένα μέρος των ιόντων αυτών συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια και κοντά στο ηλεκτρόδιο του απαγωγού (σχήμα 4.2). Προξενούν, έτσι, ηλεκτρική πόλωση μέσα στο φιλμ και τελικά αυξάνουν τη χωρητικότητα της διάταξης. Εξάλλου, τα μόρια των φθαλοκυανινών είναι αρνητικά φορτισμένα, προσφέροντας ευδόκιμες θέσεις για μεταφορά φορτίου μέσω οπών. Αμφότεροι οι μηχανισμοί συνεισφέρουν στη μείωση της τάσης λειτουργίας και σε υψηλότερες τιμές έντασης ρεύματος. Η χωρητικότητα λόγω του φαινομένου αυτού



Σχήμα 4.2: Κίνηση των ιόντων κατά την εφαρμογή μίας αρνητικής τάσης πύλης.

υπολογίζεται σε $C'_{ion} = 15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, ενώ του οξειδίου πύλης είναι $C'_{ox} = 0,04 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Η διάχυση των ιόντων αναμένεται να επηρεάζει την ταχύτητα μεταγωγής του τρανζίστορ, περιορίζοντας τη συχνότητα στην τάξη μερικών εκατοντάδων Hz.



Κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων και με την επιβολή τάσης στο ηλεκτρόδιο της πύλης, υπάρχει μετακίνηση φορτίου με την πάροδο του χρόνου t . Αρχικά φαίνεται να μετακινούνται ιόντα, τα οποία τελικά παγιδεύονται και στο τέλος μετακινούνται μόνο σπές, οι οποίες ανήκουν στο υλικό και όχι πλέον ιόντα.

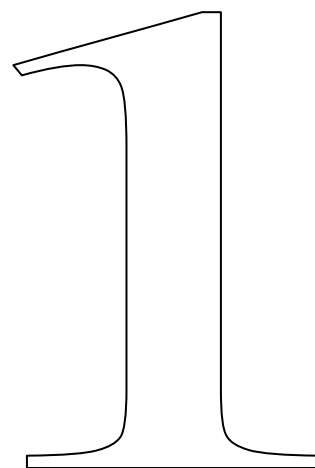
Συμπερασματικά, τα χαρακτηριστικά των διατάξεων FET με ενεργό κανάλι από σουλφονωμένες φθαλοκυανίνες είναι πολύ ενθαρρυντικά. Τα αποτελέσματα αποκτούν επιπρόσθετο ενδιαφέρον από το γεγονός ότι η παρασκευή των δειγμάτων είναι εξαιρετικά εύκολη, με πολύ χαμηλό κόστος και χωρίς να απαιτεί πολύπλοκες και χρονοβόρες διαδικασίες.

4.2. Προοπτικές

Οι προοπτικές που ανοίγονται από την παρούσα διατριβή είναι ενδιαφέρουσες. Αρχικά, είναι σημαντικό να διευρυνθεί το μελετούμενο φάσμα αναλογίας υποκαταστατών ανά μόριο. Ιδίως τώρα που ο ρόλος των ιόντων στη λειτουργία των διατάξεων είναι γνωστός, μπορεί ο ενδιαφερόμενος να προσανατολιστεί προς τη σωστή κατεύθυνση ευκολότερα. Επιπλέον, λόγω των ενδιαφερόντων αποτελεσμάτων που παρουσίασαν οι υποκατεστημένες με σουλφοναμίδια φθαλοκυανίνες, κρίνεται σκόπιμη η μελέτη νέων φθαλοκυανινών με νέους υποκαταστάτες. Η μελέτη αυτή θα βοηθήσει στο να γίνει περισσότερο κατανοητός ο ρόλος των υποκαταστατών.

Φυσικά, το πιο σημαντικό για τον συγγραφέα είναι να βρει η εργασία του συνέχεια. Διότι πρέπει να γίνει κατανοητό πως τα οργανικά ηλεκτρονικά είναι ένας τομέας που μπορεί να αποδώσει σημαντικό αποτέλεσμα με μικρό κόστος επένδυσης και σχετικά κοινή τεχνογνωσία.

Παράρτημα



Μελέτη Βάσεων του Schiff για Εφαρμογές σε Οργανικά Τρανζίστορ

Π1.1.	Εισαγωγή	122
Π1.2.	Σύνθεση και ταυτοποίηση των βάσεων Schiff	123
Π1.3.	Εξάχνωση βάσεων του Schiff	128
Π1.4.	Μελέτη των ιδιοτήτων των Βάσεων του Schiff	128
Π1.4.1.	Μελέτη της 4-Νιτρο-4'-εξυλοξυβενζυλιδανοανιλίνης (NBHA)	128
Π1.4.2.	Μελέτη του TPT	131
Π1.4.2.1.	Κρυσταλλικότητα	131
Π1.4.2.2.	Έλεγχος υμενίου	131
Π1.4.2.3.	Έλεγχος διαφορετικών υποστρωμάτων	132
Π1.4.2.4.	Ηλεκτρικές μετρήσεις	135
Π1.4.2.5.	Νόθευση με ιώδιο	137
Π1.4.2.6.	Επίστρωση με ρίψη σταγόνas	138
Π1.4.2.7.	Μελέτη της χωρητικότητας στα υμένια διατάξεων με υποστρώματα υψηλής νόθευσης	138
Π1.4.2.8.	Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός του υμενίου, όταν αυτό μελετάται σε δομές πυκνωτών	140
Π1.4.2.9.	Ανάλυση με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) και υπεριώδες (UPS)	140
Π1.4.2.10.	Γήρανση	141
Π1.4.3.	Μελέτη του PTP	141



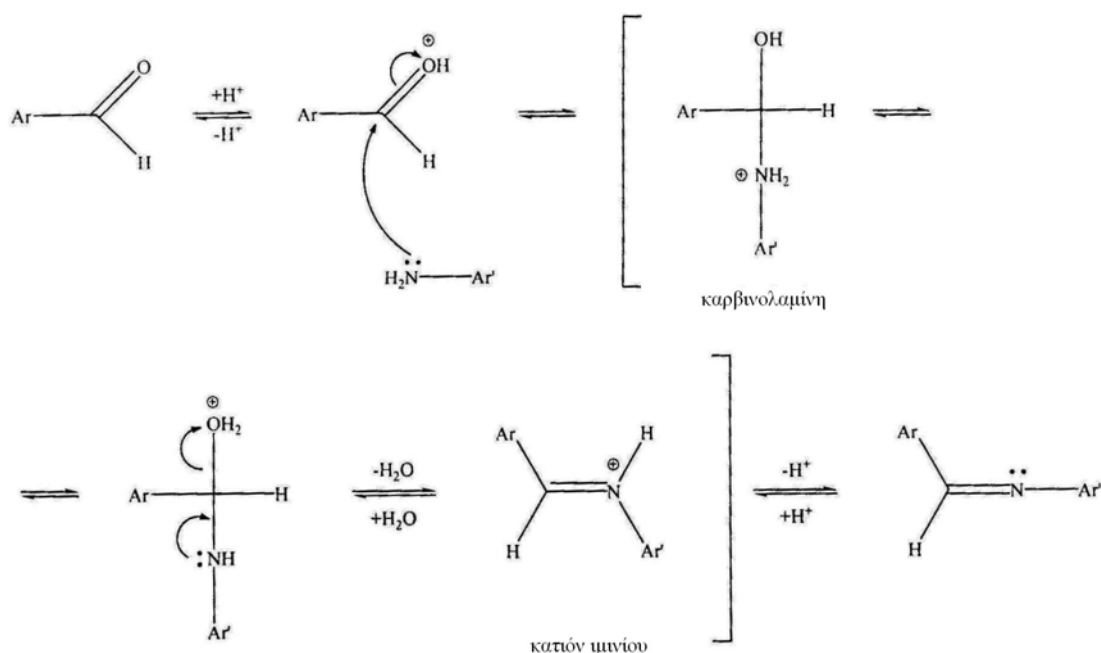
Π1.1. Εισαγωγή

Εξετάζονται οι Βάσεις Schiff, δηλαδή μοριακά υλικά της κατηγορίας των ολιγοφαινουλενοβινυλενίων, που διακρίνονται από συνεχές συζυγικό σύστημα φαινυλίων με διπλούς δεσμούς και περιλαμβάνουν ένα άζωτο στο διπλό δεσμό. Για τις ενώσεις αυτές υπάρχει συνεργασία με την ερευνητική ομάδα των κ. Γιαννακοπούλου και κ. Μαυρίδου του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας (ΙΦΧ) του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Η παρασκευή των ουσιών και η ταυτοποίησή τους με φασματοσκοπία NMR πραγματοποιήθηκε στο ΙΦΧ, από τον υπ. Διδ. Ν. Μούρτζη. Η παρασκευή και μελέτη των διατάξεων έγινε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής.

Π1.2. Σύνθεση και ταυτοποίηση των βάσεων Schiff

Σχολιάζονται οι συνθέσεις βάσεων Schiff και παρουσιάζεται η ταυτοποίησή τους με φασματοσκοπία NMR.

Η σύνθεση των βάσεων Schiff (NBHA, TPT, PTP, TBT, βλ. Κεφ. 1.3.2) βασίζεται αποκλειστικά στην αντίδραση σχηματισμού ιμινών από αμίνες και αλδεύδες [125]. Πρόκειται για μία αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης, ο γενικός μηχανισμός της οποίας παρουσιάζεται στο σχήμα Π1.1. Είναι απλή και δεν απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες για την επιτυχή εκτέλεσή της, προτιμάται όμως να μη λαμβάνει χώρα παρουσία H_2O . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, για κάθε mole αμίνης και αλδεύδης που αντιδρούν, αποβάλλεται 1 mole H_2O , επομένως η παρουσία του μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης προς όφελος των αντιδρώντων. Για το λόγο αυτόν, ενδείκνυται η χρήση άνυδρων διαλυτών και στεγνών υάλινων σκευών και η απομάκρυνση του παραγόμενου κατά την αντίδραση H_2O ως αζεοτροπικού μίγματος με βενζόλιο ή τολουόλιο με τη μέθοδο Dean-Stark [125].



Σχήμα Π1.1: Μηχανισμός αντίδρασης σχηματισμού αρωματικών ιμινών (βάσεις Schiff).

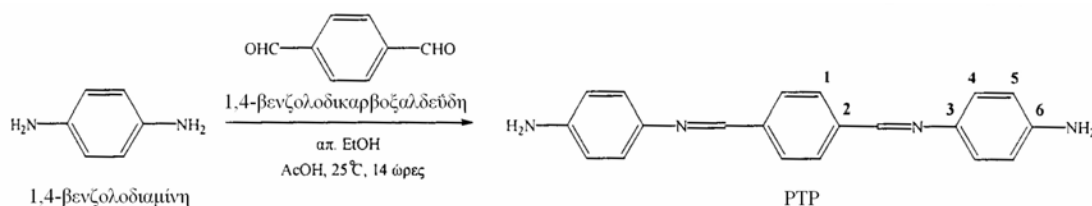
Επιπλέον, λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν οι αρωματικές αμίνες έναντι του οξυγόνου και της ευκολίας με την οποία δίνουν προϊόντα οξειδωσης κατά την έκθεσή τους στο φως, είναι απαραίτητο οι αντιδράσεις αυτές να εκτελούνται υπό αδρανή ατμόσφαιρα N_2 και σε συνθήκες σκότους. Ακόμη πρέπει να αναφερθεί ότι, εξαιτίας



της ευκολίας υδρόλυσης των ιμινών (ακόμα και παρουσία silica gel), δεν υπάρχει η δυνατότητα καθαρισμού τους με χρωματογραφία στήλης. Επομένως οι προσπάθειες καθαρισμού των ενώσεων αυτών περιορίζονται στην έκπλυση με διαλύτες που διαλύουν μόνο τις προσμίξεις ή στην ανακρυστάλλωση.

Μία τελευταία σημαντική παρατήρηση σχετικώς με τις βάσεις Schiff που συνετέθησαν αφορά στη διαλυτότητά τους. Ορισμένες διαλύονται αρκετά καλά σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες όπως αιθανόλη και τετραϋδροφουράνιο και δεν παρουσιάζεται πρόβλημα στην επεξεργασία τους. Μερικές όμως είναι αδιάλυτες σε όλους τους διαλύτες και μάλιστα σε τέτοιο βαθμό, ώστε να καθίσταται δύσκολη ακόμη και η παρασκευή διαλύματος για τη μέτρηση φασμάτων NMR. Επιπλέον, η έλλειψη διαλυτότητας αφαιρεί ακόμα και τη δυνατότητα καθαρισμού τους με ανακρυστάλλωση.

- [[4-[[[(4-αμινοφαινυλο)ιμινο]μεθυλο]φαινυλο]μεθυλιδενο]-1,4-βενζολοδιαμίνη (PTP)



Σχήμα Π1.2: Αντίδραση παρασκευής PTP.

Η 1,4-βενζολοδιαμίνη (A) καθαρίστηκε με ανακρυστάλλωση από H₂O, ενώ η 1,4-βενζολοδικαρβοξάλδεϋδη (B) χρησιμοποιήθηκε ως έχει.

Όπως φαίνεται, για την παραπάνω αντίδραση απαιτούνται 1 mole της B και 2 moles της A. Για να μη σχηματιστούν διάφορα παραπροϊόντα, δεν χρησιμοποιήθηκε αναλογία A/B 2:1, αλλά 6:1, δηλαδή τριπλάσια περίσσεια της A. Επιπλέον, έγινε στάγδην προσθήκη του διαλύματος της B στο διάλυμα της A υπό συνεχή ανάδευση, εξασφαλίζοντας έτσι και τοπική περίσσεια της τελευταίας.

Η αντίδραση εκτελέστηκε υπό ατμόσφαιρα N₂ και σε συνθήκες σκότους. Η πρώτη προφύλαξη εξασφαλίζει την απουσία O₂ (που ενδέχεται να οξειδώσει τη διαμίνη) και υγρασίας, η οποία είναι ανεπιθύμητη, επειδή το H₂O είναι ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης και αύξηση της συγκέντρωσής τον μετατοπίζει την ισορροπία προς

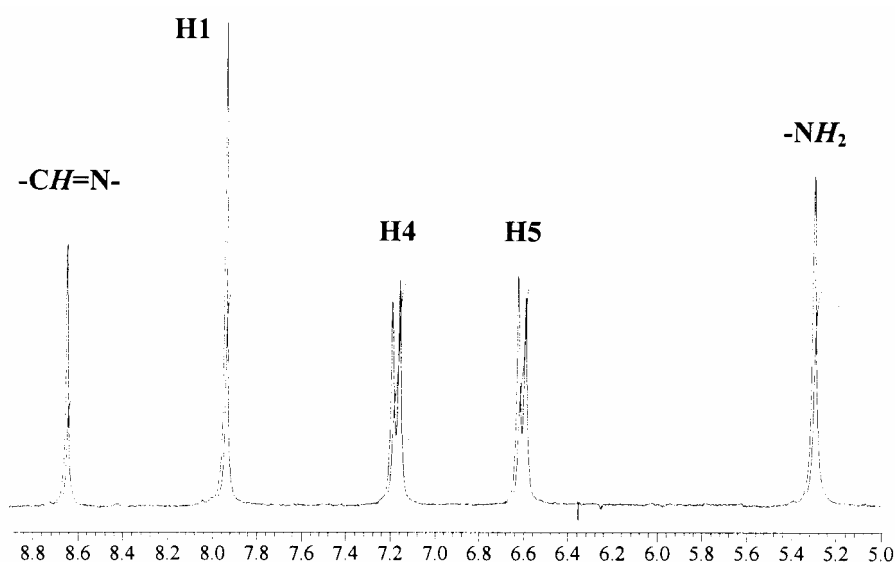


όφελος των αντιδρώντων (υδρόλυση του PTP). Η δεύτερη προφύλαξη περιορίζει τις απώλειες από τον πολυμερισμό της A με φωτοκατάλυση.

Για την επίτευξη καλύτερης απόδοσης, είναι απαραίτητη η προσθήκη καταλυτικής ποσότητας οξέος, όπως είναι εμφανές και από το μηχανισμό της αντίδρασης (Σχήμα Π1.1). Έτσι, πριν από την προσθήκη του διαλύματος της B στο διάλυμα της A, το πρώτο οξινίσθηκε με καταλυτική ποσότητα παγόμορφου CH_3COOH , οπότε το pH του μειώθηκε στο 5 περίπου. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μεν πρωτονίωση της διαλδεΐδης και ενεργοποίησή της προς πυρηνόφιλη προσβολή των καρβονυλικών ατόμων άνθρακα, αποφεύγεται δε πρωτονίωση της διαμίνης, που οδηγεί σε μείωση της πυρηνοφιλικότητάς της. Χωρίς την προσθήκη οξέος, η απόδοση της αντίδρασης ήταν 79%, ενώ με προσθήκη καταλυτικής ποσότητας 91%.

Για την απομόνωση τον επιθυμητού προϊόντος της αντίδρασης αρκεί διήθηση υπό κενό, αφού τα αντιδρώντα είναι πλήρως διαλυτά σε αιθανόλη, ενώ το προϊόν αδιάλυτο. Τελικώς, έπειτα από επανειλημμένες εκπλύσεις με απόλυτη αιθανόλη, ώστε να απομακρυνθούν οι προσμίξεις και το CH_3COOH , και ξήρανση στον αέρα, λαμβάνεται το PTP.

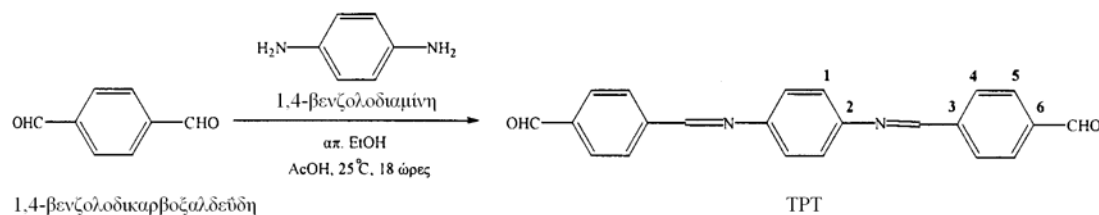
Στο σχήμα Π1.3 φαίνεται το φάσμα ^1H NMR της ένωσης. Χαρακτηριστική του προϊόντος είναι η απλή κορυφή στα 8,65 ppm, που ανήκει στα ιμινικά πρωτόνια.



Σχήμα Π1.3: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης PTP (250 MHz, DMSO-d_6 , 25°C).



- 4-[[[4-[[4-(φορμυλοφαινυλο)μεθυλιδανο]αμινο]φαινυλο]ιμινο]μεθυλο]-βενζαλδεΐδη (TPT)

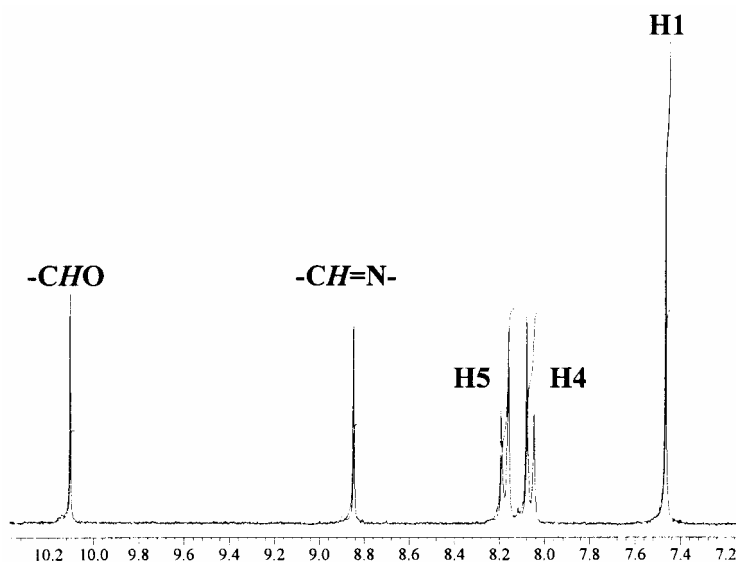


Σχήμα Π1.4: Αντίδραση παρασκευής TPT.

Οι συνθήκες της παραπάνω αντίδρασης ήταν ίδιες με εκείνες που εφαρμόστηκαν στη σύνθεση της ένωσης PTP.

Χρησιμοποιήθηκε αναλογία διαλδεΐδης/διαμίνης 6:1. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση ήταν 94%, ενώ χωρίς προσθήκη CH_3COOH , ήταν μόλις 66%.

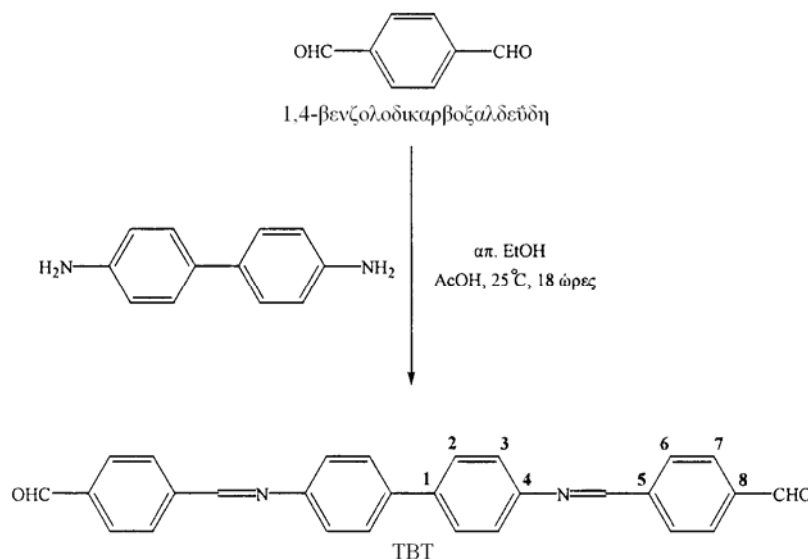
Η απομόνωση του προϊόντος έγινε με διήθηση υπό κενό, έκπλυση με n-πεντάνιο και απόλυτη αιθανόλη και ξήρανση στον αέρα. Το φάσμα ^1H NMR του TPT φαίνεται στο σχήμα Π1.5. Εδώ χαρακτηριστική είναι η απλή κορυφή στα 10,10 ppm, που ανήκει στα αλδεΐδικά πρωτόνια, ενώ εμφανίζεται και η κορυφή των ιμινικών πρωτονίων στα 8,84 ppm.



Σχήμα Π1.5: Φάσμα ^1H NMR της ένωσης TPT (250 MHz, DMSO-d_6 , 25°C).

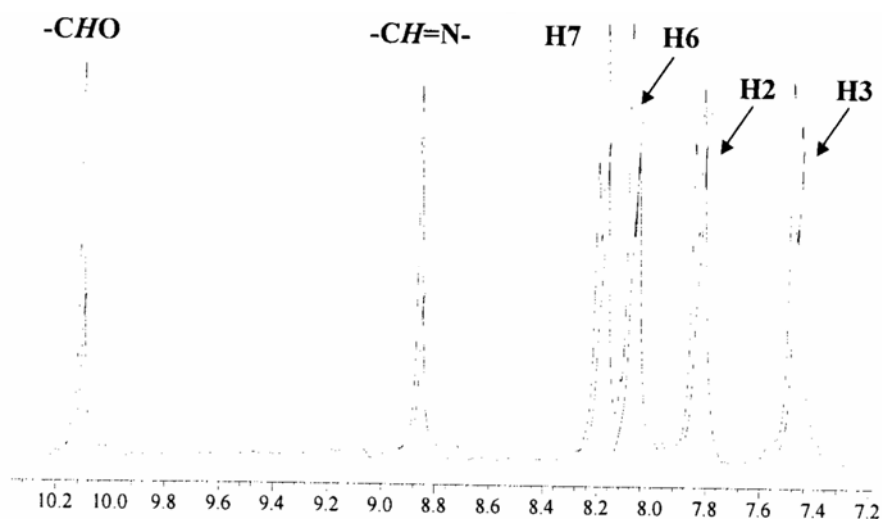


- 4-[[[4'-[[[4-φορμυλοφαινυλο]μεθυλιδENO]αμινο]][1,1'-διφαινυλο]-4-υλ]ιμινο]μεθυλο]-βενζαλδεΰδη (TBT)



Σχήμα Π1.6: Αντίδραση παρασκευής TBT.

Η σύνθεση αυτή πραγματοποιήθηκε ακριβώς όπως η σύνθεση της ένωσης TPT και με την ίδια περίσσεια της διαλδεΰδης έναντι της διαμίνης (300%). Το προϊόν απομονώθηκε με τον ίδιο τρόπο και ήταν καθαρό. Στο σχήμα Π1.7 παρατίθεται το φάσμα ^1H NMR της ένωσης TBT. Ο σχηματισμός του επιθυμητού προϊόντος πιστοποιείται από την εμφάνιση της απλής κορυφής στα 8,85 ppm.

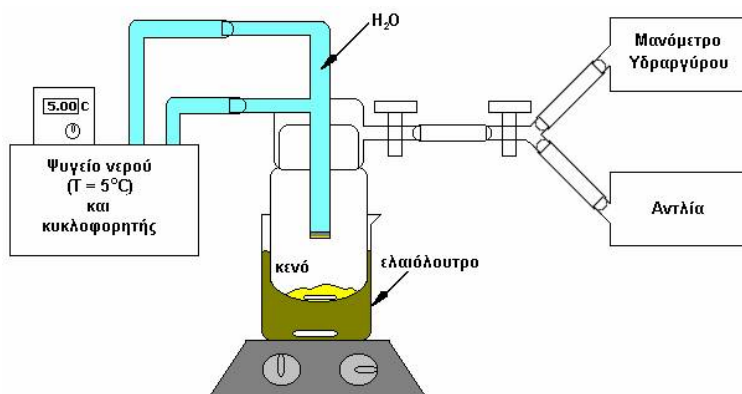


Σχήμα Π1.7: Φάσμα ^1H NMR της TBT (250 MHz, DMSO- d_6 , 25°C).

Π1.3. Εξάχνωση βάσεων του Schiff

Οι βάσεις του Schiff βρίσκονται στη βάση δοχείου το οποίο κλείνεται αεροστεγώς. Η εξάχνωση πραγματοποιείται υπό κενό ($\sim 10^{-2}$ mmHg) το οποίο ελέγχεται με μανόμετρο υδραργύρου. Ταυτοχρόνως, το δοχείο θερμαίνεται σε ελαιόλουτρο ($\sim 140^\circ\text{C}$), ενώ η ουσία αναδεύεται.

Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο κρυσταλλώνεται η ουσία διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία 5°C με τη βοήθεια νερού το οποίο ψύχεται και κυκλοφορεί συνεχώς.



Σχήμα Π1.8: Εναπόθεση βάσεων του Schiff με τη βοήθεια εξάχνωσης.

Μετά το πέρας της εξάχνωσης και ανάλογα με την περίπτωση, η διάταξη παραμένει σε δοχείο με κρυστάλλους ιωδίου για νόθευση, για κατάλληλο χρονικό διάστημα.

Π1.4. Μελέτη των ιδιοτήτων των Βάσεων του Schiff

Οι διατάξεις των οποίων το κανάλι αποτελείται από βάσεις του Schiff παρασκευάζονται αποκλειστικά με εξάχνωση η οποία πραγματοποιείται υπό κενό ($\sim 10^{-2}$ mmHg). Ταυτοχρόνως, οι ουσίες θερμαίνονται σε ελαιόλουτρο ($\sim 140^\circ\text{C}$) και αναδεύονται, ενώ το υπόστρωμα πάνω στο οποίο κρυσταλλώνεται η ουσία διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία 5°C .

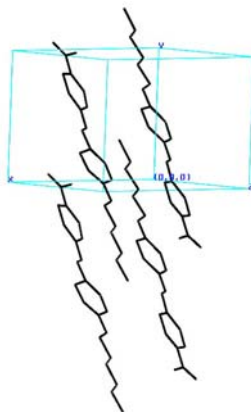
Π1.4.1. Μελέτη της 4-Νιτρο-4'-εξυλοξυβενζυλιδενοανιλίνης (NBHA)

Η κρυσταλλογραφική μελέτη του μορίου με ακτίνες-χ έδειξε πως προκύπτει κρύσταλλος (σχήμα Π1.9) με μοναδιαία κυψελίδα πλευρών:

$a=9,965040\text{\AA}$, $b=8,758282\text{\AA}$, $c=10,945872\text{\AA}$ και γωνιών:

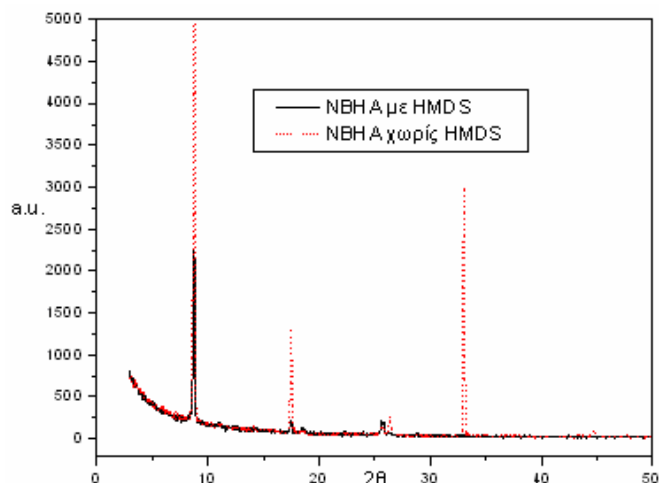
$\alpha=107,368027^\circ$, $\beta=98,880788^\circ$, $\gamma=101,115439^\circ$.

Επομένως, πρόκειται για τρικλινές κεντροσυμμετρικό.

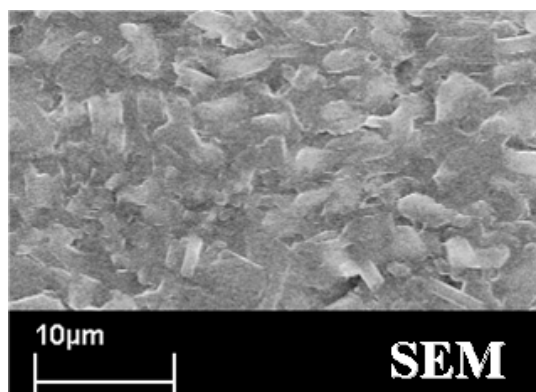


Σχήμα Π1.9: Μοναδιαία κυψελίδα του NBHA.

Μελέτη με XRD δείχνει κρυσταλλικότητα (σχήμα Π1.10). Οι αποστάσεις πλέγματος που προκύπτουν είναι 2,70, 5,15 και 10,32Å πρόκειται δηλαδή για παράλληλα πλεγματικά επίπεδα που συμβάλλουν. Η χρήση του HMDS ως primer δεν προκαλεί κάποια βελτίωση στην ποιότητα του φιλμ.



Σχήμα Π1.10: Μελέτη με XRD του NBHA.



Σχήμα Π1.11: Εικόνα SEM του φιλμ από την εξάχνωση του NBHA.



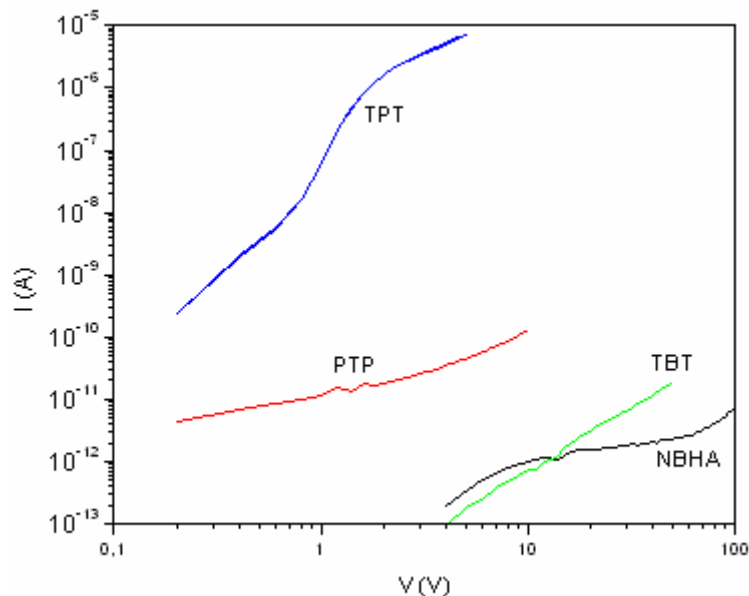
Η κρυσταλλικότητα της ένωσης είναι φανερή και στο υμένιο που σχηματίζεται κατά την εξάχνωση (σχήμα Π1.11).

Η ουσία λοιπόν συγκεντρώνει όλες τις προϋποθέσεις για πιθανή χρήση σε οργανικά τρανζίστορ. Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιούνται σε πληθώρα υποστρωμάτων που καλύπτουν όλο το φάσμα των περιπτώσεων που αναφέρονται στο κεφάλαιο 3:

- SiO₂ με/χωρίς ηλεκτρόδιο πύλης Al
- με/χωρίς HMDS primer
- με/χωρίς CH₃(CH₂)₁₅SH (HDT) primer
- top/bottom contact ηλεκτρόδια Au, Pt και Al.

Στις διατάξεις αυτές η ένταση του ρεύματος που προκύπτει είναι της τάξεως των 1-10pA (μήκος πύλης 100μm).

Χαρακτηριστική καμπύλη αγωγιμότητας του NBHA φαίνεται στο σχήμα Π1.12.



Σχήμα Π1.12: Συγκριτικό διάγραμμα αγωγιμοτήτων οργανικών FET κατασκευασμένων με υμένια βάσεων του Schiff ως ενεργό κανάλι (οξειδίο πύλης 100μm και μήκος πύλης 100μm).

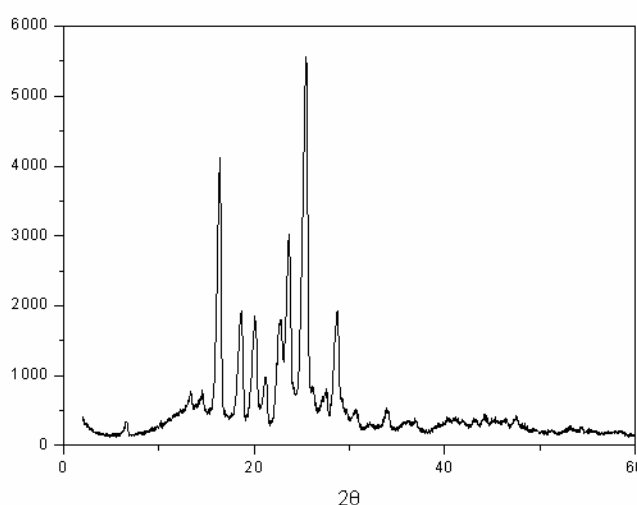
Είναι, λοιπόν, φανερό πως ιδιαίτερη βάση πρέπει να δοθεί στο μόριο TPT, καθώς είναι το μόνο που παρουσιάζει μεγάλη αγωγιμότητα.



Π1.4.2. Μελέτη του TPT

Π1.4.2.1. Κρυσταλλικότητα

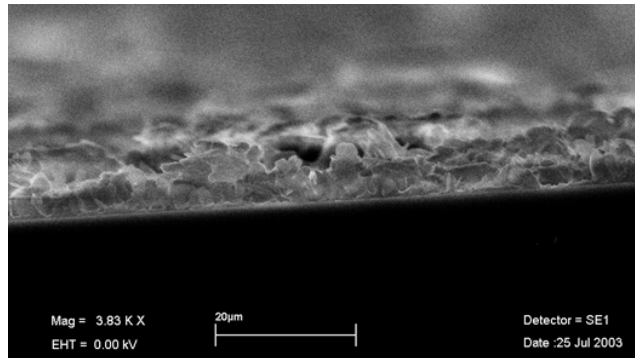
Από σκόνη TPT προκύπτει πως η ουσία έχει κρυσταλλικότητα, παρουσιάζοντας κορυφές για $2\theta=18,4, 20, 23,5, 25,7, 28,8$ και άλλες μικρότερες, δηλαδή οι αποστάσεις πλέγματος που προκύπτουν είναι $3,1, 3,47, 3,79, 4,44$ και $4,82\text{\AA}$ και άλλες. Στα φάσματα XRD που λαμβάνονται από εδώ και εμπρός, οι κορυφές που εμφανίζονται ταυτοποιούνται ως κορυφές TPT συγκρινόμενες με τις κορυφές του σχήματος Π1.13.



Σχήμα Π1.13: Φάσμα XRD σκόνης TPT.

Π1.4.2.2. Έλεγχος υμενίου

Το υμένιο του οργανικού καναλιού παρασκευάζεται με εξάχνωση. Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), φανερώνουν πως υπάρχει ένα πολύ λεπτό συνεχές κανάλι, ικανό για μεταφορά ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια (σχήμα Π1.14).

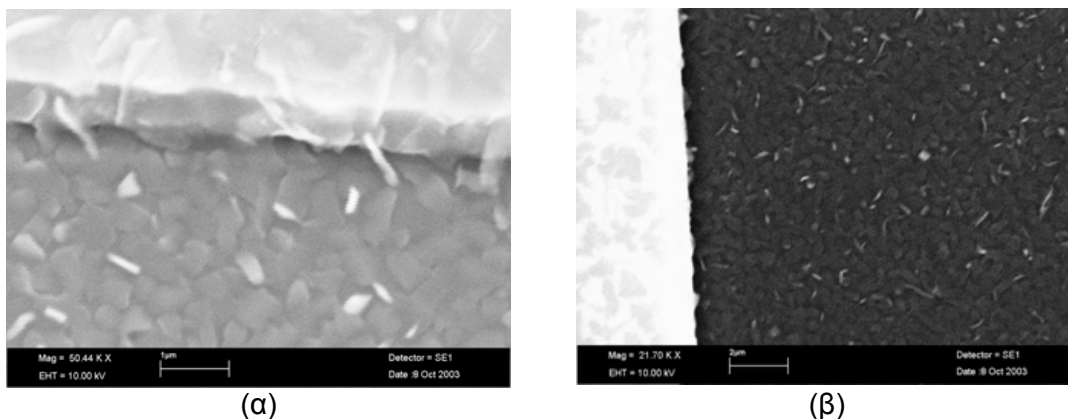


Σχήμα Π1.14: Το κανάλι επάνω από το SiO_2 θεωρείται ικανό για μεταφορά ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια.

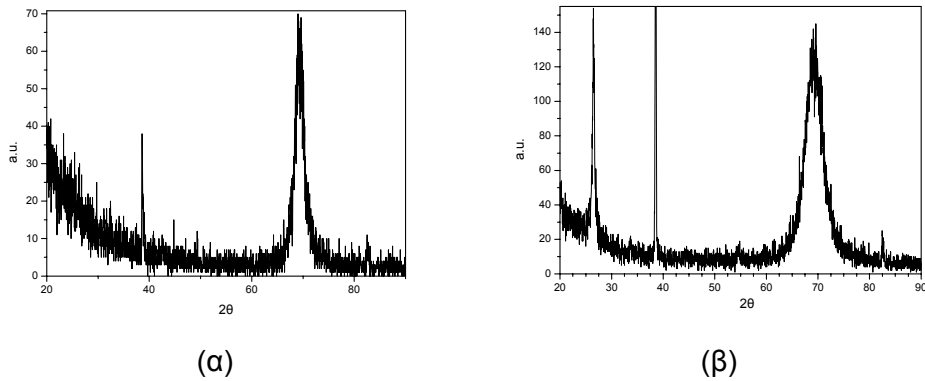
Π1.4.2.3. Έλεγχος διαφορετικών υποστρωμάτων

Ελέγχονται πολλά υποστρώματα, καθώς η κρυστάλλωση ποικίλει και αυτό έχει άμεση σχέση με την αγωγιμότητα. Τα υμένια σε υποστρώματα πυριτίου με SiO_2 2000Å και διαδοχικά Si_3N_4 3000Å (σχήμα Π1.15α) ή SiO_2 5000Å τετρααιθοξυ σιλάνη (TEOS) (σχήμα Π1.15β) ως διηλεκτρικό δεν παρουσίασαν αγωγιμότητα. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει ασυνέχεια του υμενίου στα περατωτικά όρια των ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του SEM. Εξάλλου, στο φάσμα XRD του σχήματος Π1.16 δεν παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν στο TPT (από το σχήμα Π1.13), οπότε τα μόρια δεν έχουν διαταχθεί κατάλληλα για ανάπτυξη αγωγιμότητας.

Η ακαταλληλότητα των υποστρωμάτων αυτών, εκτός από τα φάσματα XRD και τις φωτογραφίες SEM, προκύπτει και από την έλλειψη ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις.

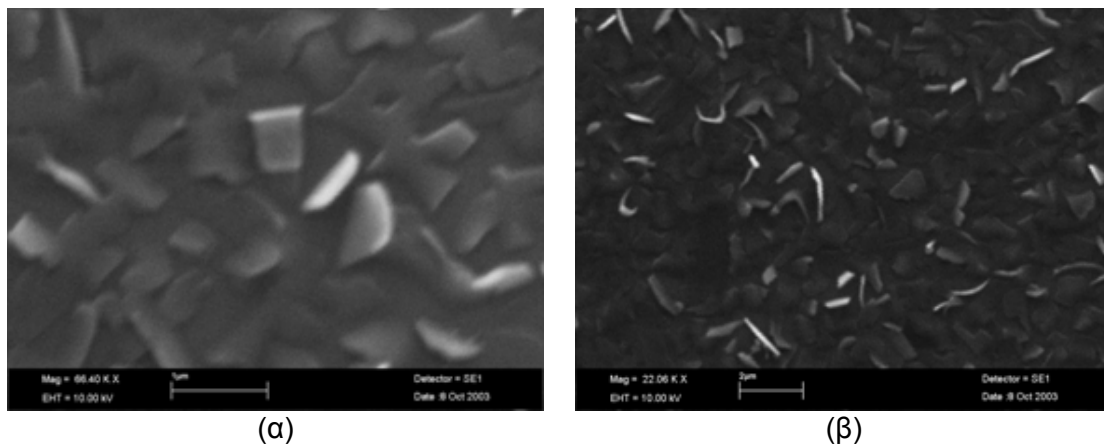


Σχήμα Π1.15: TPT εξαχνωμένο σε υπόστρωμα (α) SiO_2 2000Å με διαδοχικά Si_3N_4 3000Å και (β) SiO_2 5000Å TEOS.

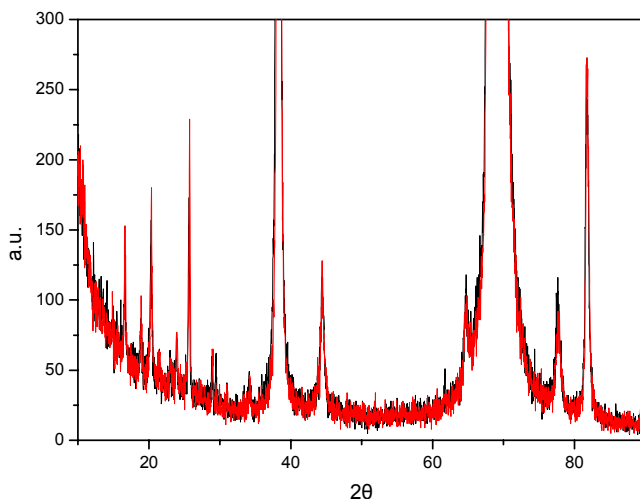


Σχήμα Π1.16: XRD δειγμάτων σε υπόστρωμα (α) SiO_2 2000Å με διαδοχικά Si_3N_4 3000Å και (β) SiO_2 5000Å TEOS (οι κορυφές προέρχονται από τα υποστρώματα).

Αντιθέτως, η αγωγιμότητα σε υποστρώματα όπου το ρόλο του διηλεκτρικού έχει το θερμικώς ανεπτυγμένο SiO_2 (σχήμα Π1.17) είναι ικανοποιητική και αξίζει μελέτης. Τα υμένια, όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του SEM είναι συνεχή και στο φάσμα XRD του σχήματος Π1.18 παρουσιάζονται κορυφές που αντιστοιχούν στο TPT (από το σχήμα Π1.13). Οι αποστάσεις πλέγματος που προκύπτουν συγκεκριμένα είναι 3,47, 4,44 και 4,82Å.

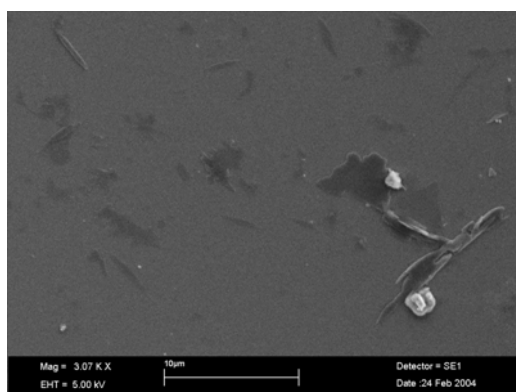


Σχήμα Π1.17: TPT εξαχνωμένο σε υπόστρωμα πυριτίου με διηλεκτρικό: (α) SiO_2 1000Å και (β) SiO_2 2000Å.

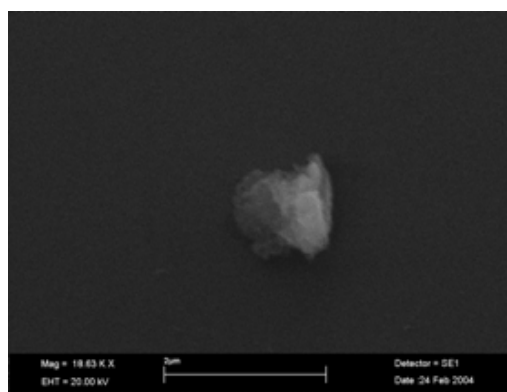


Σχήμα Π1.18: XRD δειγμάτων σε υποστρώματα πυριτίου με θερμικώς ανεπτυγμένο SiO_2 ως διηλεκτρικό (όσες κορυφές δεν αντιστοιχούν στο TPT προέρχονται από το υπόστρωμα): — 1000Å SiO_2 και — 2000Å SiO_2 .

Στα πειράματα χρησιμοποιούνται ενίοτε και ουσίες για την αλλαγή της υδροφιλικότητας της επιφάνειας (primers). Δοκιμάζεται το εξαμεθυλοδισιλαζάνιο (hexamethyldisilazane, HMDS, σχήμα Π1.19) η εναπόθεση του οποίου βελτιώνει το φιλμ, αλλά δεν παρουσιάζει κάποια βελτίωση στην αγωγιμότητα.



(α)

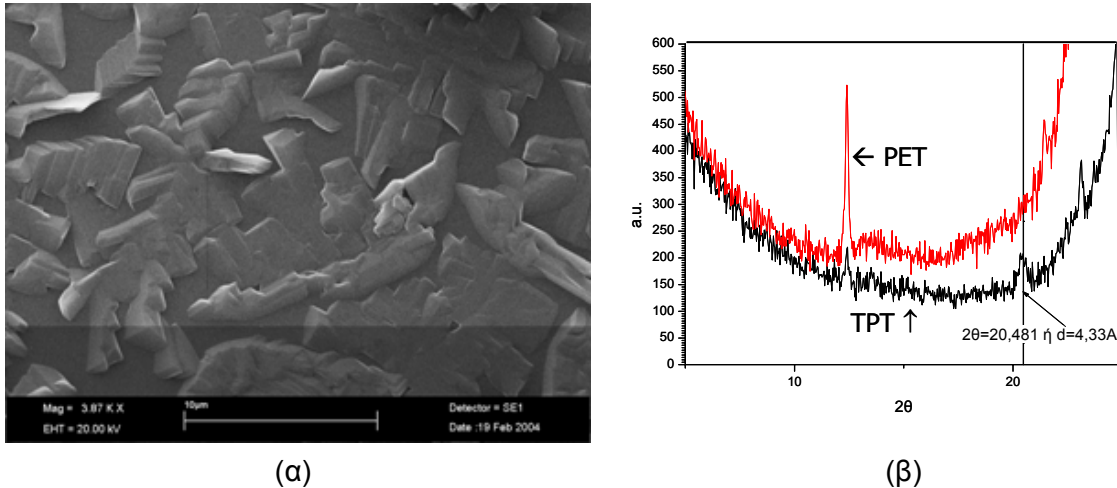


(β)

Σχήμα Π1.19: Η εναπόθεση HMDS πάνω στο SiO_2 βελτιώνει το φιλμ (β), σχετικά με πριν (α).

Η πλήρως καινοτόμα εφαρμογή στα οργανικά ηλεκτρονικά είναι η χρήση εκτός από οργανικό κανάλι και εύκαμπτου πλαστικού υποστρώματος όπου δεν είναι δυνατό να υπάρχουν διαρροές. Αυτό γίνεται με τη χρήση τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (Poly(ethylene terephthalate), PET). Τα υμένια που προκύπτουν από εξάχνωση είναι πολύ καλά και συνεχή (σχήμα Π1.20α) με αξιόλογη αγωγιμότητα. Αυτό οφείλεται

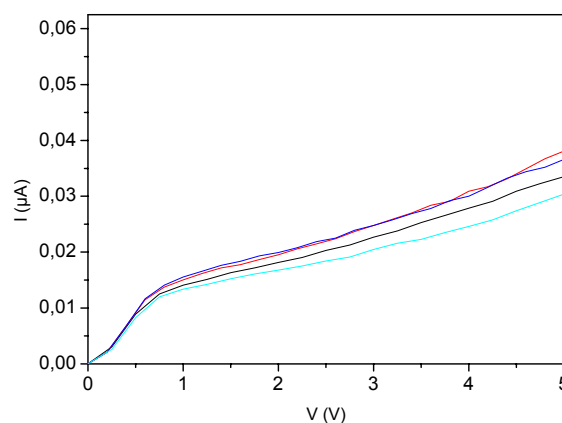
στην πολύ καλή κρυστάλλωση του φιλμ, όπως μαρτυρά το φάσμα XRD (σχήμα Π1.20β). Παρ'όλαυτά η ένταση του ρεύματος στις διατάξεις TFT δεν παρουσιάζει εξάρτηση από την τάση της εφαρμοζόμενης πύλης (μήκος πύλης 100μm, πάχος διηλεκτρικού 0,9 μm).



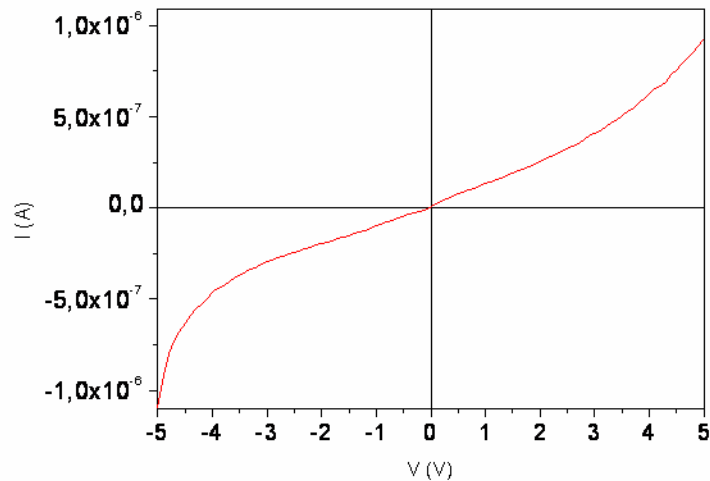
Σχήμα Π1.20: (α) SEM και (β) φάσμα XRD του TPT πάνω σε PET.

Π1.4.2.4. Ηλεκτρικές μετρήσεις

Οι διαδοχικές ηλεκτρικές μετρήσεις υμενίων TPT σε υποστρώματα με θερμικώς ανεπτυγμένο SiO₂ ως διηλεκτρικό δείχνουν ικανοποιητική επαναληψιμότητα, δεν παρουσιάζουν δηλαδή φαινόμενα συγκράτησης φορτίου.



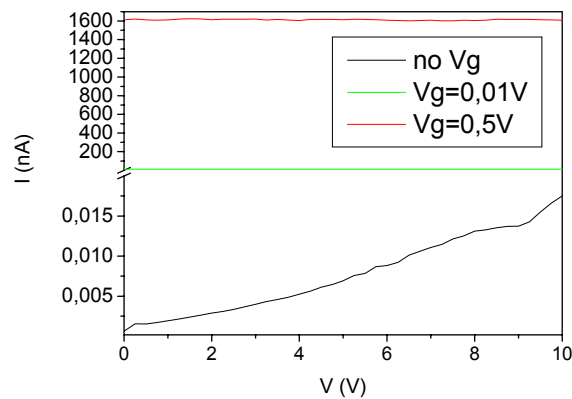
Σχήμα Π1.21: Διαδοχικές ηλεκτρικές μετρήσεις εξαχνωμένου TPT σε υπόστρωμα SiO₂ (οξειδίο πύλης 100μm και πλάτος πύλης 100μm).



Σχήμα Π1.22: Ηλεκτρική μέτρηση εξαχνωμένου TPT σε υπόστρωμα SiO₂ (οξειδίο πύλης 100μm και πλάτος πύλης 100μm).

Από τις ηλεκτρικές μετρήσεις προκύπτει μία τυπική χαρακτηριστική εξάρτησης $\sim V^2$.

Στα πειράματα που διεξάγονται σε διατάξεις τρανζίστορ (σχήμα 3.2, κεφάλαιο 3.2.) αν και το ρεύμα I_d επηρεάζεται από την τάση πύλης V_d , δυστυχώς δεν παρουσιάζονται τα επιθυμητά φαινόμενα κόρου (σχήμα Π1.23).

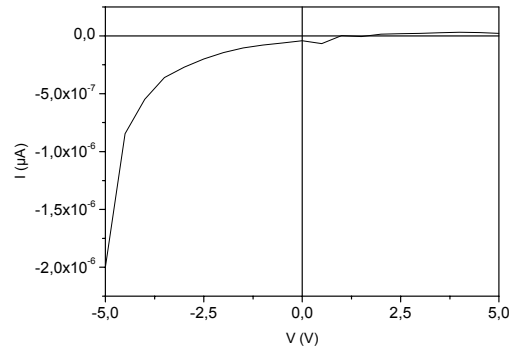


Σχήμα Π1.23: Ηλεκτρικές μετρήσεις εξαχνωμένου TPT σε υπόστρωμα υψηλής νόθευσης με 1000Å SiO₂.

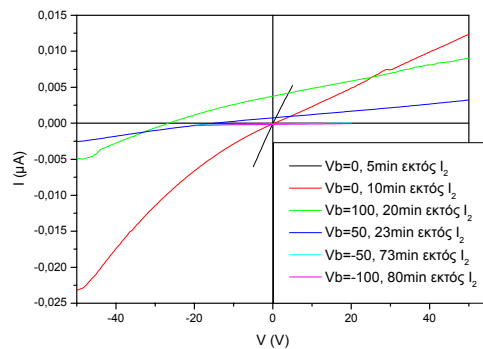


Π1.4.2.5. Νόθευση με ιώδιο

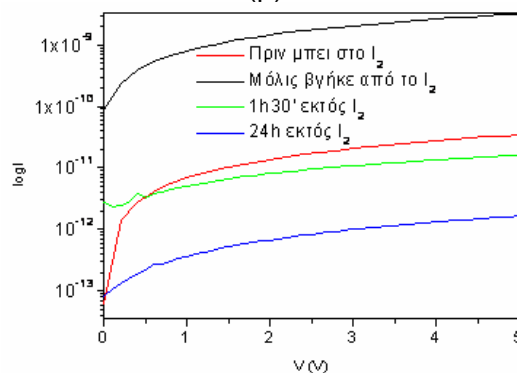
Τα δείγματα αποθηκεύονται σε δοχεία με ατμούς ιωδίου ώστε να νοθευτούν περαιτέρω. Αυτό αναμένεται να οδηγήσει σε συμπεριφορά τρανζίστορ, αφού οι φορείς θα είναι περισσότεροι.



(α)



(β)



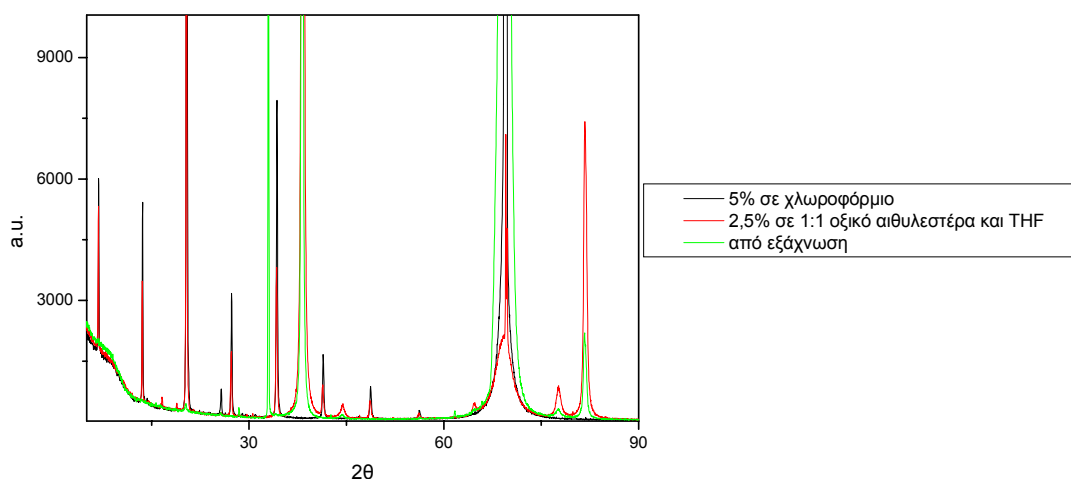
(γ)

Σχήμα Π1.24: Διαδοχικές ηλεκτρικές μετρήσεις εξαχνωμένου σε υπόστρωμα PET TPT, το οποίο αφέθηκε σε ατμούς ιωδίου. (α) Πριν το ιώδιο, (β) αμέσως μετά την αφαίρεση του δείγματος από τους ατμούς ιωδίου, (γ) συγκριτικό διάγραμμα πτώσης της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το ιώδιο φαίνεται να επιδρά στο δείγμα, προσφέροντάς του φορείς. Παρ'ολ'αυτά, η αγωγιμότητα είναι παροδική και δεν δρα ενισχυτικά ώστε να παραχθεί τρανζίστορ.

Π1.4.2.6. Επίστρωση με ρίψη σταγόνας

Μελετάται και πιθανή βελτίωση των χαρακτηριστικών της διάταξης με μία εναλλακτική μέθοδο, αυτή της ρίψης σταγόνας (drop-casting). Τα διαλύματα που εξετάζονται είναι: 2,5% σε 1:1 οξικό αιθυλεστέρα και τετραϋδροφουράνιο (THF), 5% σε χλωροφόρμιο, 2% σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και 2% σε μονομεθυλαιθέρα της τριαιθυλενογλυκόλης (TEGME). Τα διαλύματα σε DMF και TEGME απέτυχαν να δώσουν φιλμ. Τα διαλύματα σε οξικό αιθυλεστέρα/THF και χλωροφόρμιο έδωσαν υμένια καλής κρυσταλλικότητας η οποία αναπτύσσεται τρεις διαστάσεις (σχήμα Π1.25). Από τις αντίστοιχες ηλεκτρικές μετρήσεις προκύπτει ρεύμα, το οποίο όμως δεν παρουσιάζει κόρο.

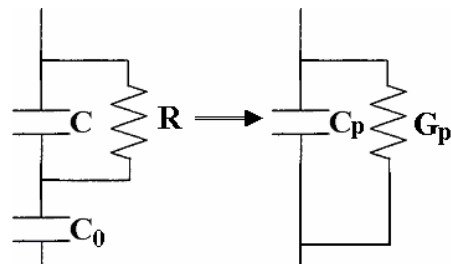


Σχήμα Π1.25: TPT διαλυμένο σε οξικό αιθυλεστέρα/THF, χλωροφόρμιο και από εξάχνωση (υπόστρωμα SiO₂ οξειδίου πύλης 100nm και μήκος πύλης 100nm).

Π1.4.2.7. Μελέτη της χωρητικότητας στα υμένια διατάξεων με υποστρώματα υψηλής νόθευσης

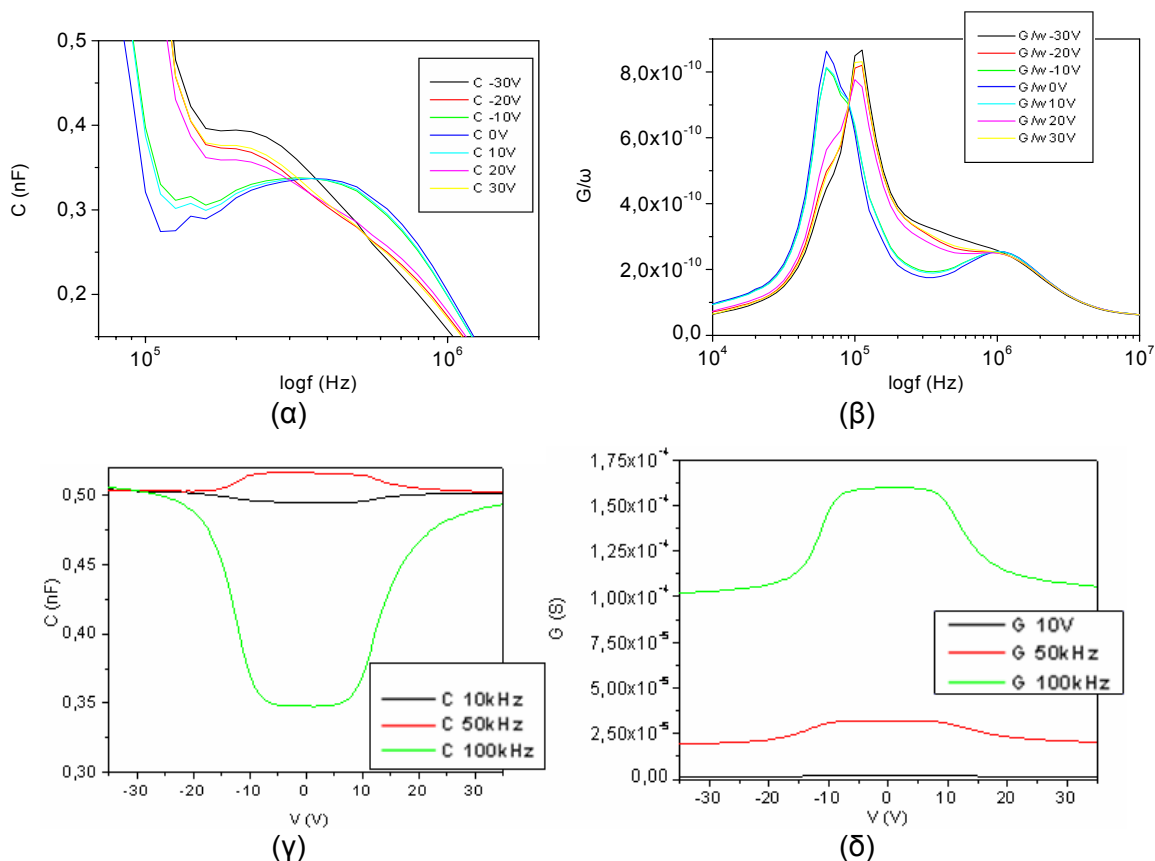
Η μελέτη της χωρητικότητας των υμενίων μπορεί να δείξει αν υπάρχει η δυνατότητα να γίνει συσσώρευση φορτίου στη διεπιφάνεια και αν η συσσώρευση αυτή είναι ανιχνεύσιμη.

Πρόκειται για σύστημα όπου το διηλεκτρικό έχει χωρητικότητα C_0 και το οργανικό υλικό χωρητικότητα C και αντίσταση R (σχήμα Π1.26). Αυτό ανάγεται σε σύστημα με σύνθετη αγωγιμότητα $Y=G_p+i\omega C_p$. Οι καμπύλες $C(\omega)$, $G(\omega)$ και $G/\omega(\omega)$ μπορούν να δώσουν, λοιπόν, τα μεγέθη C , C_0 και R (σχήμα Π1.27).



Σχήμα Π1.26: Σύστημα σύνθετης αγωγιμότητας για τον υπολογισμό της χωρητικότητας του υμενίου, μέσω των ηλεκτρικών μετρήσεων.

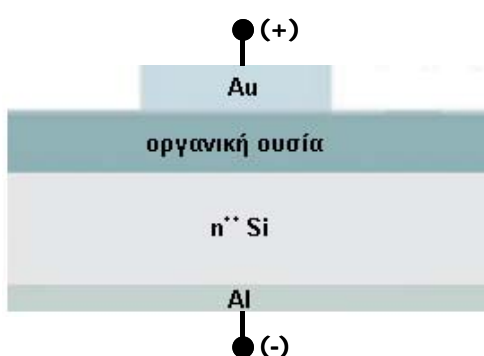
Από το σχήμα Π1.27 φαίνεται πως η χωρητικότητα του υμενίου δε δείχνει να επηρεάζεται ιδιαίτερα από την τάση (μόλις 0,2 της τάξης μεγέθους). Επιπλέον, η συμμετρία που παρατηρείται είναι αποθαρρυντική, καθώς δε φαίνεται να γίνεται επιλεκτική συσσώρευση φορτίου. Τα αποτελέσματα αυτά, λοιπόν, αιτιολογούν εν μέρει τα προβλήματα που παρουσιάζονται και δεν προκύπτει διάταξη FET με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά, αφού οι φορείς δε συμπεριφέρονται με τον επιθυμητό τρόπο.



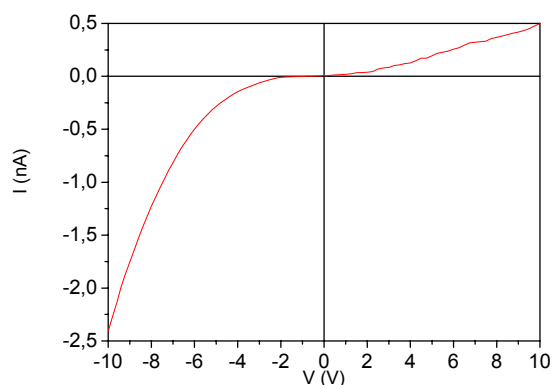
Σχήμα Π1.27: Ηλεκτρικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό των C , G και G/ω .

Π1.4.2.8. Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός του υμενίου, όταν αυτό μελετάται σε δομές πυκνωτών

Χρησιμοποιώντας μία διάταξη όπου η ουσία περιορίζεται ανάμεσα σε μεταλλικές/μεταλλικού τύπου επαφές (σχήμα Π1.28α), η αγωγιμότητα είχε μορφή διόδου με μεγαλύτερη τιμή προς την αρνητική πόλωση (σχήμα Π1.28β). Αυτό είναι κάτι αναμενόμενο αφού οι επαφές εκατέρωθεν της ουσίας δεν είναι οι ίδιες.



(α)



(β)

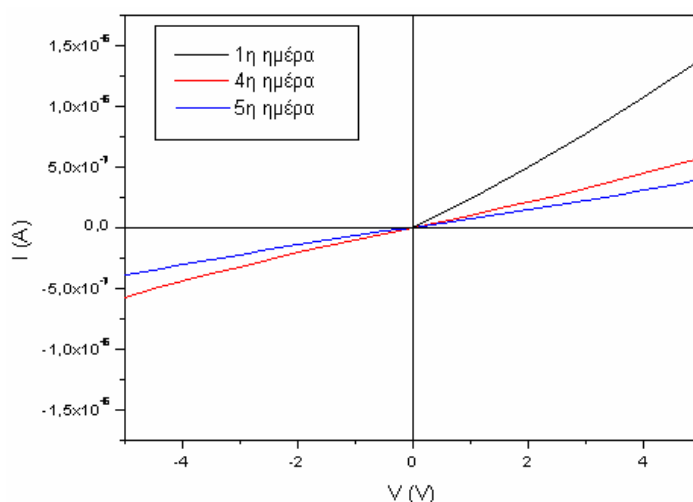
Σχήμα Π1.28: Επαφή μέταλλο – οργανικό υλικό – νοθευμένος ημιαγωγός

Π1.4.2.9. Ανάλυση με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) και υπεριώδεις (UPS)

Από τα φάσματα UPS προσδιορίστηκε το έργο εξόδου της ουσίας ($4,00 \pm 0,05$ eV). Λόγω της μη ομοιόμορφης ανάπτυξης του TPT στην επιφάνεια του χρυσού (σχηματισμός κρυσταλλινών) δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός των ενεργειακών σταθμών HOMO-LUMO του υμενίου.

Π1.4.2.10. Γήρανση

Τα δείγματα φαίνεται να επηρεάζονται από τον χρόνο, πιθανώς λόγω της υγρασίας και της επαφής τους με το οξυγόνο του αέρα. Στο σχήμα Π1.29 η πτώση της αγωγιμότητας με την πάροδο των ημερών είναι φανερή, αλλά πολύ μικρότερη από τάξη μεγέθους. Η σταθερότητα, επομένως, των διατάξεων αυτών είναι ικανοποιητική.



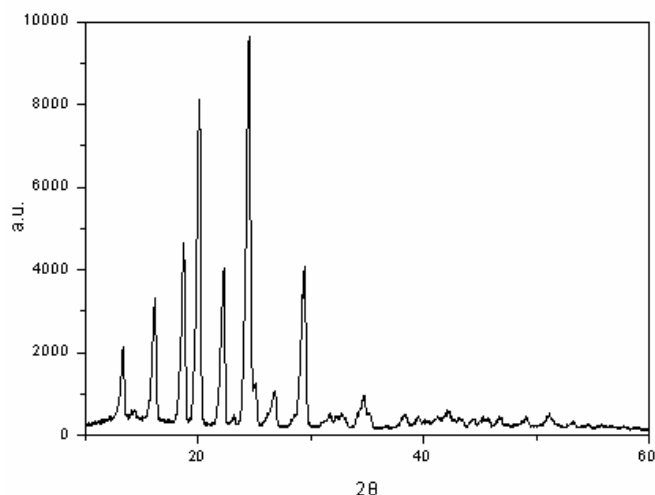
Σχήμα Π1.29: Μελέτη γήρανσης του υμενίου.

Π1.4.3. Μελέτη του RTP

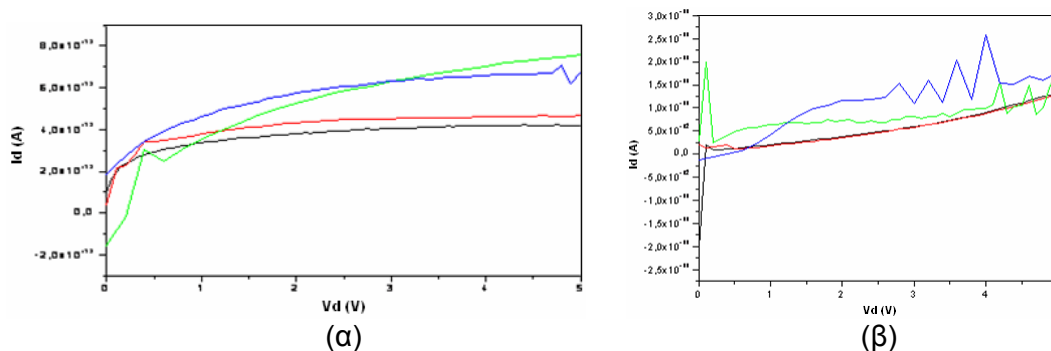
Από το σχήμα Π1.12 φαίνεται πως μετά το TPT, το πιο πολλά υποσχόμενο μόριο για χρήση ως οργανικό κανάλι σε διατάξεις OFET είναι το RTP, αφού παρουσιάζει την αμέσως μεγαλύτερη αγωγιμότητα.

- Κρυσταλλικότητα

Από σκόνη RTP προκύπτει πως η ουσία έχει κρυσταλλικότητα, παρουσιάζοντας κορυφές για $2\theta=16,18, 18,76, 20,1, 22,27, 24,5, 29,4$ και άλλες, οι αποστάσεις πλέγματος που προκύπτουν δηλαδή είναι $3,04, 3,63, 3,99, 4,42, 4,73$ και $4,48\text{\AA}$ και άλλες. Φυσικά, οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα XRD που λαμβάνονται ταυτοποιούνται ως κορυφές RTP συγκρινόμενες με τις κορυφές του σχήματος Π1.30, όπως και στην περίπτωση του TPT.



Σχήμα Π1.30: Φάσμα XRD σκόνης PTP.



Σχήμα Π1.31: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας OTFTs κατασκευασμένων με υμένια PTP ως ενεργό κανάλι και διηλεκτρικό SiO₂ σε υπόστρωμα πυριτίου: (α) οξειδίο πύλης 100μm και πλάτος πύλης 100μm και (β) οξειδίο πύλης 200μm και πλάτος πύλης 100μm

Στα πειράματα που διεξάγονται σε διατάξεις τρανζίστορ το ρεύμα I_d δε δείχνει να επηρεάζεται από την τάση πύλης V_d και δεν παρουσιάζονται τα επιθυμητά φαινόμενα κόρου (σχήμα Π1.31). Εξάλλου, η ένταση του ρεύματος παραμένει σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές. Οι λόγοι είναι οι ίδιοι με εκείνους που συντρέχουν για τις διατάξεις όπου το κανάλι είναι από TPT.

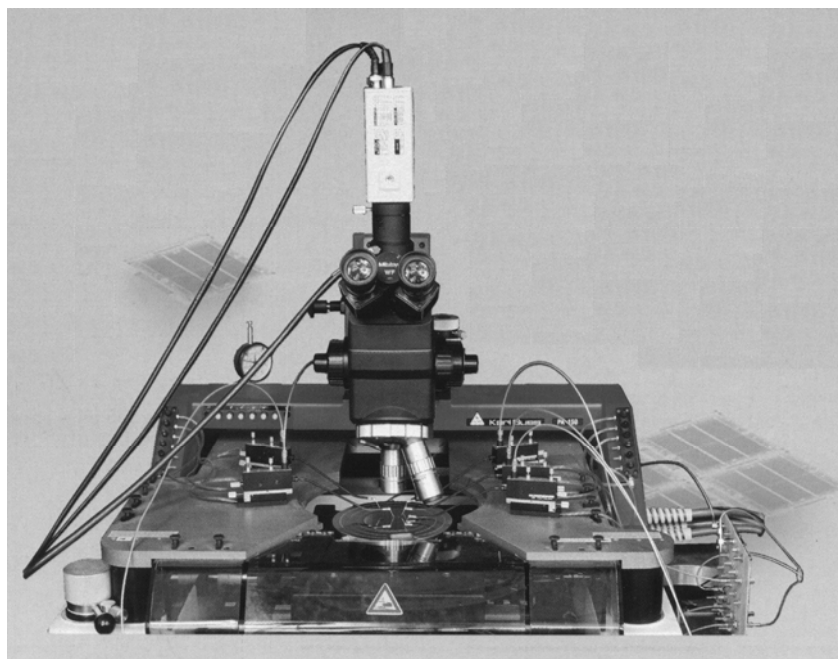
Παράρτημα 2

Ηλεκτρικές Μετρήσεις

Π2.1. 4140B μ A Meter / DC Voltage Source	144
Π2.2. 4284B Precision LCR Meter	147



Για την πραγματοποίηση των I - V , C - V και C - F μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος probeer (σχήμα Π2.1) με τη βοήθεια του pico-αμπερομέτρου 4140B και του LCR καταγραφέα 4284A της Hewlett Packard.



Σχήμα Π2.1: Ο probeer που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις.

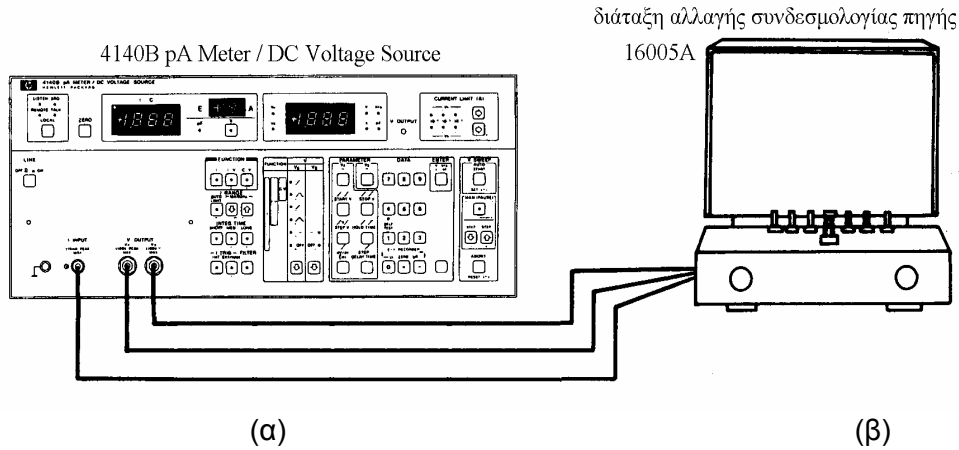
Π2.1. 4140B pA Meter / DC Voltage Source

Το pico-αμπερόμετρο 4140B (σχήμα Π2.2) είναι ένα σύστημα υψηλής σταθερότητας με μέγιστη ανάλυση 10^{-15} A με δύο προγραμματιζόμενες DC πηγές τάσης [126]. Το pA-μετρο έχει ακρίβεια 0,5% σε φάσμα μετρήσεων από 10^{-15} A ως 2×10^{-2} A. Αυτό επιτυγχάνεται χάρη σε μία μεταβλητή, ψηφιακή μέθοδο ολοκλήρωσης. Η μέθοδος μέτρησης είναι σταθερή και γρήγορη (λιγότερα από 35 ms σε 1 nA) και βρίσκει εφαρμογή στη μέτρηση μικρών ρευμάτων διαρροής σε διατάξεις ημιαγωγών, σε στατικούς χαρακτηρισμούς FET διατάξεων και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Η μία από τις δύο προγραμματιζόμενες πηγές DC τάσης μπορεί ακόμη να λειτουργήσει ως μία γεννήτρια απλής βαθμωτής μεταβολής τάσης (unique staircase ^{\sim} , ^{\sim}) και συνεχούς μεταβολής τάσης (accurate ramp ^{\sim} , ^{\sim}) (πίνακας Π2.1 και σχήμα Π2.3). Το φάσμα των τιμών της DC γεννήτριας είναι ± 100 V σε βήματα των 100 mV ή ± 10 V σε βήματα των 10 mV και η συνεχής μεταβολή τάσης μπορεί να κυμανθεί από 0,001 V/s ως 1 V/s. Το ισοδύναμο κύκλωμα της πηγής τάσης φαίνεται στο σχήμα Π2.4.

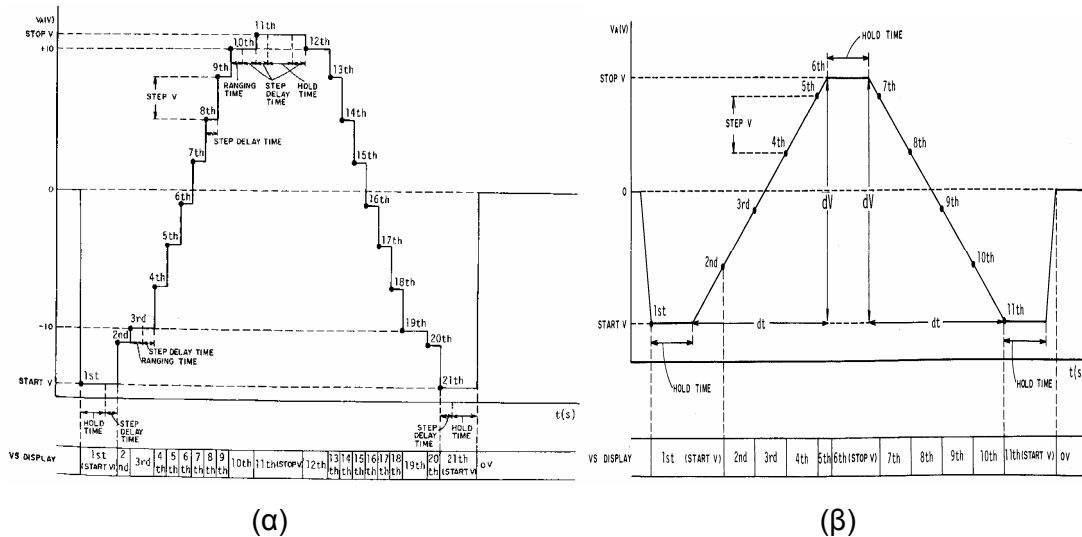


Συνάρτηση	V _A	V _B
I-V	, , ,	==
C-V	,	
I	, , , , ==	

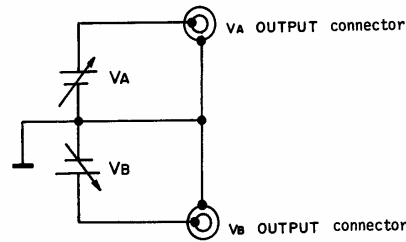
Πίνακας Π2.1: Τρόποι λειτουργίας της πηγής τάσης, ανάλογα με το είδος της μέτρησης.



Σχήμα Π2.2: (α) 4140B pA Meter / DC Voltage Source και (β) διάταξη αλλαγής συνδεσμολογίας πηγής 16005A.



Σχήμα Π2.3: Σχέση μεταξύ επιβαλλόμενης τάσης και βήματος για (α) βαθμωτή μεταβολή τάσης και (β) συνεχή μεταβολή τάσης.



Σχήμα Π2.4: Ισοδύναμο κύκλωμα της πηγής τάσης.

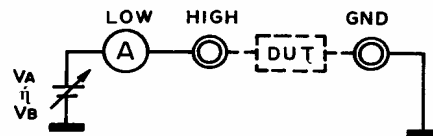
Υπάρχει δυνατότητα για I - V και για ψευδοστατικές C - V μετρήσεις, σύμφωνα με τον τύπο:

$$C = \frac{I}{dV/dt} \quad (\text{Π2.2})$$

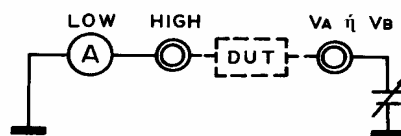
όπου το I είναι η μετρούμενη τιμή του ρεύματος και το dV/dt ο ρυθμός αύξησης της τάσης. Αυτό επιτυγχάνεται επειδή η συνεχώς μεταβαλλόμενη τάση και η χωρητικότητα είναι απολύτως συγχρονισμένες. Το φάσμα της υπολογιζόμενης χωρητικότητας είναι 0 ως 2000 pF.

Το pico-αμπερόμετρο 4140B συνοδεύεται από τη διάταξη 16005A (σχήμα Π2.2β) που επιτρέπει την αλλαγή της συνδεσμολογίας της πηγής (σχήμα Π2.5). Η περίπτωση που αντιστοιχεί στην πειραματική διεργασία που ακολουθείται, είναι η (β) του σχήματος Π2.5, η οποία επιτρέπει τη γείωση της προς χαρακτηρισμό διάταξης (device under test, DUT).

(α) V_A , V_B :



(β) GND :

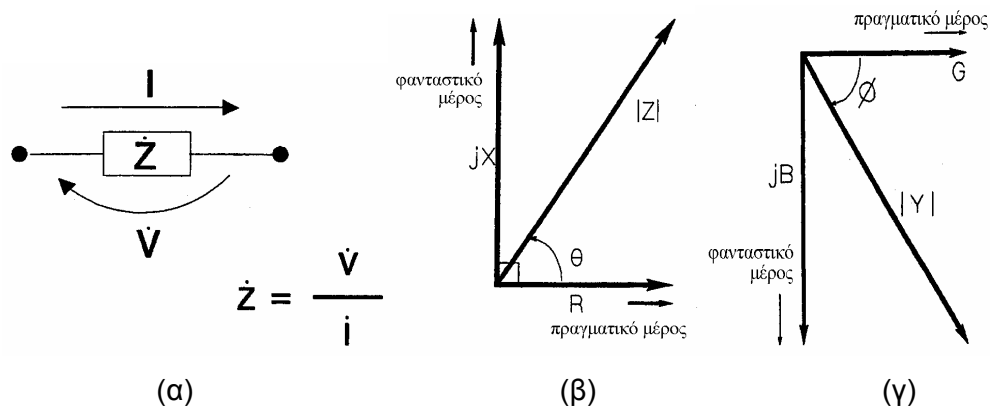


Σχήμα Π2.5: Συνδεσμολογία της πηγής.

2.1.1. 4284B Precision LCR Meter

Οι C-V και C-F μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια του 4284B LCR οργάνου της Hewlett Packard. Πρόκειται για μία διάταξη χαρακτηρισμού υλικών ή διατάξεων ημιαγωγών σε ένα μεγάλο φάσμα συχνοτήτων (20 Hz ως 1 MHz) και το μέγεθος του σήματος είναι από 5 mV ως 2 V_{rms} ή 50 μA ως 20 mA_{rms} [127].

Το μετρούμενο μέγεθος είναι η εμπέδηση (impedance, Z). Πρόκειται για την συνολική αντίσταση που παρουσιάζει το κύκλωμα κατά τη διέλευση εναλλασσόμενου ρεύματος για δεδομένη συχνότητα [128]:



Σχήμα Π2.6: Εμπέδηση και σύνθετη αγωγιμότητα: (α) κύκλωμα, ρεύμα και εμπέδηση, (β) διανυσματική αναπαράσταση της εμπέδησης, (γ) διανυσματική αναπαράσταση της σύνθετης αγωγιμότητας

$$Z = R + iX = |Z|e^{i\theta} \quad (\text{Π2.3})$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (\text{Π2.4})$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{|X|}{R}\right) \quad (\text{Π2.5})$$

$$R = R_s \quad (\text{Π2.6})$$

όπου Z: εμπέδηση (Ω), R: αντίσταση (Ω), |Z|: μέτρο της εμπέδησης (Ω),

$X \rightarrow R_{LC} = R_L - R_C$ με $RL = \omega L$ επαγωγική αντίσταση (Ω),

$R_C = -1/\omega C$ χωρητική αντίσταση (Ω),

θ: φάση της εμπέδησης (deg ή rad) και R_s : αντίσταση εν σειρά (Ω)



Επίσης ορίζονται ο συντελεστής ποιότητας Q (quality) και κατανάλωσης D (dissipation) ως εξής:

$$Q = \frac{1}{D} = \frac{|X|}{R} \quad (\text{Π2.7})$$

καθώς και η σύνθετη αγωγιμότητα Y (admittance) ως αντίστροφο της εμπέδησης:

$$Y = \frac{1}{Z} = G + iB \quad (\text{Π2.8})$$

όπου $G = 1/R_p$ (S) η αγωγιμότητα με R_p (Ω) την παράλληλη αντίσταση.

Για τη μέτρηση των L , C ή R υπάρχουν δύο ισοδύναμα μοντέλα κυκλωμάτων, το παράλληλο και το σειριακό. Ανάλογα με την εμπέδηση που παρουσιάζει η διάταξη, επιλέγεται και το κατάλληλο μοντέλο:

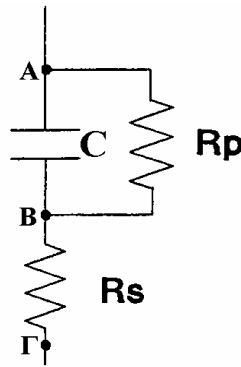
- για $Z < 10 \Omega$, κύκλωμα εν σειρά
- για $Z > 10 \text{ k}\Omega$, παράλληλο κύκλωμα
- για $10 \Omega < Z < 10 \text{ k}\Omega$, πρέπει να εξεταστούν και οι δύο περιπτώσεις.

Στον πίνακα Π2.2 παρουσιάζονται τα μεγέθη που μπορούν να υπολογιστούν ανάλογα με το είδος του κυκλώματος, καθώς και οι τύποι που υπολογίζουν τους συντελεστές ποιότητας Q και αστοχίας D και την αγωγιμότητα G .

Είδος κυκλώματος	Συνάρτηση μετρήσεων	Ορισμοί των D, Q και G
C_p mode	C_p -D C_p -Q C_p -G C_p - R_p	$D = \frac{1}{2\pi f C_p R_p} = \frac{1}{Q}$ $G = \frac{1}{R_p}$
C_s mode	C_s -D C_s -Q C_s - R_s	$D = 2\pi f C_s R_s = \frac{1}{Q}$
L_p mode	L_p -D L_p -Q L_p -G L_p - R_p	$Q = \frac{R_p}{2\pi f L_p} = \frac{1}{D}$ $G = \frac{1}{R_p}$
L_s mode	L_s -D L_s -Q L_s - R_s	$Q = \frac{2\pi f L_s}{R_s} = \frac{1}{D}$

Πίνακας Π2.2: Σειριακό και παράλληλο μοντέλο.

Το κύκλωμα στην περίπτωση μας είναι παράλληλο. Λόγω, όμως, των επαφών παρουσιάζεται και αντίσταση R_s σειριακά με το κύκλωμα χωρητικότητας C και παράλληλης αντίστασης R_p (σχήμα Π2.7).



Σχήμα Π2.7: Το κύκλωμα με τη σειριακή και την παράλληλη αντίσταση.

Παρουσιάζει εμπέδηση ανάμεσα στα σημεία A και B:

$$Z_p = \frac{R_p \frac{1}{i\omega C}}{R_p + \frac{1}{i\omega C}} \Rightarrow Z_p = \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C} \quad (\text{Π2.9})$$

και ανάμεσα στα σημεία B και Γ:

$$Z_s = R_s \quad (\text{Π2.10})$$

- όταν $\omega = 0$, τότε $Z_p = R_p$ και το ρεύμα άγεται σαν να απουσιάζει ο πυκνωτής.
- όταν $\omega \rightarrow \infty$, τότε $Z_p \rightarrow 0$ και η αντίσταση R_s συμβάλει σχεδόν αποκλειστικά στην εμπέδηση του κυκλώματος.

Γενικά, όσο η συχνότητα ω ή η χωρητικότητα C μειώνονται, τόσο πιο σημαντικό ρόλο παίζει η παράλληλη αντίσταση R_p . Αντίθετα, η αύξηση της συχνότητας ή της χωρητικότητας κάνει την συμβολή της σειριακής αντίστασης R_s μεγάλη. Αυτό είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό φαινόμενο που επηρεάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εργασίας αυτής, καθώς θα πρέπει να απορριφθούν οι μετρήσεις σε πολύ υψηλές συχνότητες (άνω των 10^6 Hz).

Η εμπέδηση παρουσιάζει διαφορετική, λοιπόν, συμπεριφορά ανάλογα με το είδος της συνδεσμολογίας του κυκλώματος και το μέγεθος του C , L ή R στοιχείου. Αυτό φαίνεται ποιοτικά στον πίνακα Π2.3.



DUT	Παράδειγματα χαρακτηριστικών καμπύλων	Συναρτήσεις της μέτρησης
Μεγάλο C		Cs-Rs, Cs-D, Cs-Q, R-X, Z -θ
Μικρό C		Cp-D, Cp-G, G-B, Y -θ
Μεγάλο L		Lp-Rp, Lp-D, Lp-Q, G-B, Y -θ
Μικρό L		Ls-Rs, Ls-D, Ls-Q, R-X, Z -θ
Μεγάλο R		Cp-Rp, G-B, Y -θ
Μικρό R		Ls-Rs, R-X, Z -θ

Πίνακας Π2.3: Τυπικές χαρακτηριστικές των μετρήσεων.

Βιβλιογραφία

- [1] D. Goldhaber-Gordon, M. Montemerlo, J. Love, G. Opiteck, J. Ellenbogen, "Overview of Nanoelectronic Devices", *Proceedings of IEEE* **85** (1997) p.521
- [2] S. Forrest, P. Burrows, M. Thompson, "The dawn of organic electronics", *IEEE Spectrum* (2000) p.29
- [3] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaro, "Organic thin film transistors: A review of recent advances", *IBM J. Res. & Dev.* **45** (2001) p.11
- [4] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Oxford (1999)
- [5] H. Inokuchi, "The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow", *Org. Electron.* **7** (2006) p.62
- [6] A. Facchetti, "Semiconductors for organic transistors", *Materials Today* **10** (2007), p.28
- [7] Y.D. Park, J.A. Lim, H.S. Lee, K. Cho, "Interface engineering in organic transistors", *Materials Today* **10** (2007), p.46
- [8] R.F. Service, "New Age Semiconductors Pick Up the Pace", *Science*, Vol.**287** (2000) p.415
- [9] Z. Bao, J. Rogers, H. Katz, "Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices", *J. Mater. Chem.* **9** (1999) p.1895
- [10] G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou, A.E. Kassmi, "Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors", *Journal of Applied Physics* **85** (1999) p.3202
- [11] G. Horowitz, "Field-effect transistors based on short organic molecules", *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999) p.2021
- [12] H. Katz, Z. Bao, "The Physical Chemistry of Organic Field-Effect Transistor", *J. Phys. Chem.*, No.**104** (1999)
- [13] M. Reed, "Molecular-Scale Electronics", *Proceedings of the IEEE*, Vol.**87**, No.4 (1999) p.652
- [14] A.P.H.J. Schenning, P. Jonkheijma, F.J.M. Hoebena, J. van Herrikhuyzena, "Towards supramolecular electronics", *Synthetic Metals* **147** (2004) p.43
- [15] J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2nd Ed. Blackie Academic & Professional (1991)
- [16] C.D. Dimitrakopoulos, P.L. Malenfeld, "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics", *Adv. Mater.* **14** (2002) p.99



- [17] J. Shaw, P. Seidler, "Organic electronics: Introduction", *IBM J. Res. & Dev.* **45** (2001) p.3
- [18] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, "Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers", *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) p.8716
- [19] V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R.L. Willett, T. Someya, M.E. Gershenson, J.A. Rogers, "Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals", *Science* **303** (2004) p.1644
- [20] Y.-Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, T.N. Jackson, "Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics", *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.* **18** (1997) p.606
- [21] A. Afzali, C.D. Dimitrakopoulos, T.L. Breen, "High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor", *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) p.8812
- [22] A. Afzali, C.R. Kagan, G.P. Traub, "N-sulfinylcarbamate-pentacene adduct: A novel pentacene precursor soluble in alcohols", *Synth. Met.* **155** (2005) p.490
- [23] M.E. Hajlaoui, F. Garnier, L. Hassine, F. Kouki, H. Bouchriha, "Growth conditions effects on morphology and transport properties of an oligothiophene semiconductor", *Synth. Met.* **129** (2002) p.215
- [24] A.R. Murphy, J.N.J. Fréchet, P. Chang, J. Lee, V. Subramanian, "Organic Thin Film Transistors from a Soluble Oligothiophene Derivative Containing Thermally Removable Solubilizing Groups", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) p.1596
- [25] J.G. Laquindanum, H.E. Katz, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, "Benzodithiophene rings as semiconductor building blocks", *Adv. Mater.* **9** (1997) p.36
- [26] X.-C. Li, H. Sirringhaus, G. Garnier, A.B. Holmes, S.C Moratti, N. Feeder, W. Clegg, "A highly π -stacked organic semiconductor for thin film transistors based on fused thiophenes [18]", *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) p.2206
- [27] K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Konda, N. Niihara, T. Otsubo, "2,6-Diphenylbenzo[1,2-b:4,5-b']dichalcogenophenes: A New Class of High-Performance Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) p.5084
- [28] K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo, Y. Kunugi, "2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene, a new organic semiconductor for air-stable organic field-effect transistors with mobilities up to $2.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) p.12604
- [29] M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, "High Mobility of Dithiophene-Tetrathiafulvalene Single-Crystal Organic Field Effect Transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) p.984



- [30] I.N. Hulea, S. Russo, A. Molinari, A.F. Morpurgo, "Reproducible low contact resistance in rubrene single-crystal field-effect transistors with nickel electrodes", *Appl. Phys. Lett.* (2006) **88**, 113512
- [31] N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Blom, P. Smith, D. De Leeuw, "Organic thin-film electronics from vitreous solution-processed rubrene hypereutectics", *Nat. Mater.* **4** (2005) p.601
- [32] A.L. Briseno, R.J. Tseng, M.-M. Ling, E.H.L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl, Z. Bao, "High-performance organic single-crystal transistors on flexible substrates", *Adv. Mater.* **18** (2006) p.2320
- [33] D.F. Barbe, C.R. Westgate, "Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals", *J. Phys. Chem. Solids* **31** (1970) p.2679
- [34] R. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J.-J. Andre, J. Simon, R. Even, "A well-behaved field effect transistor based on an intrinsic molecular semiconductor", *Chem. Phys. Lett.* **145** (1988) p.343
- [35] Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, "Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors", *Adv. Mater.* **9** (1997) p.42
- [36] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, T. Sakurai, "Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** (2005) p.12321
- [37] J. Zhang, H. Wang, X. Yan, J. Wang, J. Shi, D. Yan, "Phthalocyanine composites as high-mobility semiconductors for organic thin-film transistors", *Adv. Mater.* **17** (2005) p.1191
- [38] G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, "Field-effect transistors based on intrinsic molecular semiconductors", *Chem. Phys. Lett.* **167** (1990) p.503
- [39] Q. Tang, H. Li, M. He, W. Hu, C. Liu, K. Chen, C. Wang, D. Zhu, "Low threshold voltage transistors based on individual single-crystalline submicrometer-sized ribbons of copper phthalocyanine", *Adv. Mater.* **18** (2006) p.65
- [40] Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, "Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility", *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) p.4108
- [41] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, "Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers", *Science* **280** (1998) p.1741
- [42] B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, "High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) p.3378
- [43] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, "Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility", *Nat. Mater.* **5** (2006) p.328



- [44] E. Lim, Y.M.I. Kim, J.-I.K. Lee, B.-J. Jung, N.S. Cho, J. Lee, D.O. Lee-Mi, H.-K. Shim, "Relationship between the liquid crystallinity and field-effect-transistor behavior of fluorene-thiophene-based conjugated copolymers", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **44** (2006) p.4709
- [45] H. Usta, G. Lu, A. Facchetti, T.J. Marks, "Dithienosilole- and dibenzosilole-thiophene copolymers as semiconductors for organic thin-film transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) p.9034
- [46] Y. Li, Y. Wu, B.S. Ong, "Polyindolo[3,2-b]carbazoles: A new class of p-Channel semiconductor polymers for organic thin-film transistors", *Macromolecules* **39** (2006) p.6521
- [47] L.A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell, "Low-voltage, high-performance organic field-effect transistors with an ultra-thin TiO₂ layer as gate insulator", *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) p.1017
- [48] H. Yan, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T.J. Marks, "Organic field-effect transistors based on a crosslinkable polymer blend as the semiconducting layer", *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 183501
- [49] A. Pron, P. Rannou, "Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors", *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) p.135
- [50] T.M. Pappenfus, R.J. Chesterfield, C.D. Frisbie, K.R. Mann, J. Casado, J.D. Raff, L.L. Miller, "A π-stacking terthiophene-based quinodimethane is an n-channel conductor in a thin film transistor", *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) p.4184
- [51] A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T.J. Marks, R.H. Friend, "Tuning the semiconducting properties of sexithiophene by α,ω-substitution - α,ω-diperfluorohexylsexithiophene: The first n-type sexithiophene for thin-film transistors", *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) p.4547
- [52] A. Facchetti, M. Mushrush, H.E. Katz, T.J. Marks, "n-type building blocks for organic electronics: A homologous family of fluorocarbon-substituted thiophene oligomers with high carrier mobility", *Adv. Mater.* **15** (2003) p.33
- [53] A. Facchetti, M.-H. Yoon, C.L. Stern, H.E. Katz, "Building blocks for n-type organic electronics: Regiochemically modulated inversion of majority carrier sign in perfluoroarene-modified polythiophene semiconductors", T.J. Marks, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42** (2003) p.3900
- [54] J.A. Letizia, A. Facchetti, C.L. Stern, M.A. Ratner, T.J. Marks, "High electron mobility in solution-cast and vapor-deposited phenacyl-quaterthiophene-based field-effect transistors: Toward N-type polythiophenes", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) p.13476
- [55] S. Ando, R. Murakami, J.-I. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, "n-type organic field-effect transistors with very high electron mobility based on thiazole oligomers with trifluoromethylphenyl groups", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) p.14996



- [56] Naraso, J.-I. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita, "High performance n- and p-type field-effect transistors based on tetrathiafulvalene derivatives", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) p.9598
- [57] P.R.L. Malenfant, C.D. Dimitrakopoulos, J.D. Gelorme, L.L. Kosbar, T.O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, "N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) p.2517
- [58] S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, "High mobility n-type thin-film transistors based on N,N'-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments", *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) art. no.112108/1
- [59] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, "Perfluoropentacene: High-performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) p.8138
- [60] Z. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, "New air-stable n-channel organic thin film transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) p.207
- [61] H. Kuzmany, Editor, "Solid State Sciences", Springer, New York (1993)
- [62] K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo, H. Koinuma, "High-mobility C60 field-effect transistors fabricated on molecular-wetting controlled substrates", *Adv. Mater.* **18** (2006) p.1713
- [63] T.D. Anthopoulos, F.B. Kooistra, H.J. Wondergem, D. Kronholm, J.C. Hummelen, D.M. De Leeuw, "Air-stable n-channel organic transistors based on a soluble C84 fullerene derivative", *Adv. Mater.* **18** (2006) p.1679
- [64] A. Babel, S.A. Jenekhe, "High Electron Mobility in Ladder Polymer Field-Effect Transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) p.13656
- [65] R.C. Haddon, A.S. Perel, R.C. Morris, T.T.M. Palstra, A.F. Hebard, R.M. Fleming, "C₆₀ thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) p.121
- [66] A.K.Hassan, R.D.Gould, "Electrical properties of copper phthalocyanine thin films using indium electrodes", *J. Phys. D* **22** (1989) p.1162
- [67] M.K. Engel, "Single-Crystal and Solid-State Molecular Structures of Phthalocyanine Complexes", Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku (1997)
- [68] K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (eds), *The Porphyrin Handbook*, Vols. **15-20** Academic Press (2003)
- [69] H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helvetica Chimica Acta*, **10** (1927) p.886
- [70] N.B. McKeown, "Phthalocyanine Materials - Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press (1998)
- [71] R.D. Gould, "Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films", *Coordination Chemistry Reviews* **156** (1996) p.237



- [72] R.P. Linstead, "An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound", *J. Chem. Soc.* (1936), p.1195
- [73] J.M. Robertson, "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds", *J. Chem. Soc.* (1935) p.615
- [74] J.M. Robertson, I. Woodward, "An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine", *J. Chem. Soc.* (1937) p. 219
- [75] M. Ashida, "The orientation overgrowth of metal-phthalocyanines on the surface of single crystals. II. vacuum-condensed films of copper-phthalocyanine on alkali halides", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) p.2632
- [76] G.Witte, C.Wöll, "Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics", *J. Mater. Res.* **19** (7) (2004), p.1889
- [77] A. Yamashita, T. Hayashi, "Organic molecular beam deposition of metallophthalocyanines for opto-electronics applications", *Adv. Mater.* **8** (1996) p.791
- [78] H. Hoshi, A.J. Dann, Y. Maruyama, "The structure and properties of phthalocyanine films grown by the molecular beam epitaxy technique. III. Preparation and characterization of lutetium diphthalocyanine films", *J. Appl. Phys.* **67** (1990) p.6871
- [79] H. Hoshi, S. Fang, Y. Maruyama, "Epitaxial growth of lead phthalocyanine film on KI crystal." *J. Appl. Phys.* **73** (1993) p.3111
- [80] T. Kawaguchi, H. Tada, A. Koma, "Structural analysis of epitaxial films of metal phthalocyanines on hydrogen-terminated Si(111) surfaces", *J. Appl. Phys.* **75** (1994) p.1486
- [81] T. Kobayashi, Y. Fujiyoshi, F. Iwatsu, N. Uyeda, "High-resolution TEM images of zinc phthalocyanine polymorphs in thin films", *Acta Crystallogr.* **A37** (1981) p.692
- [82] M.S. Mindorff, D.E. Brodie, "Some properties of metal-free amorphous phthalocyanine vacuum deposited films", *Can. J. Phys.* **59** (1981) p.249
- [83] R.D. Gould, "Dependence of the mobility and trap concentration in evaporated copper phthalocyanine thin films on background pressure and evaporation rate", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** (1986) p.1785
- [84] G.Guillaud, J.Simon, J.P.Germain, "Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors", *Coordination Chemistry Reviews* **178-180** (1998) p.1433
- [85] K.F. Schoch Jr., J. Gregg Jr., T.A. Temofonte, "Morphology of metal phthalocyanine thin films", *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) p.155



- [86] T. Kobayashi, Y. Fujiyashi, N. Uyeda, "The observation of molecular orientations in crystal defects and the growth mechanism of thin phthalocyanine films", *Acta Crystallogr.* **A38** (1982) p.356
- [87] F. Iwatsu, T. Kobayashi, N. Uyeda, "Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine", *J. Phys. Chem.* **84** (1980) p.3223
- [88] J.H. Sharp, M. Lardon, "Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine", *J. Phys. Chem.* **72** (1968) p.3230
- [89] C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, "Phthalocyanines", John Wiley & Sons, Ltd. (1989–1996)
- [90] N.B. McKeown, "Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function", Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [91] C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, "Phthalocyanines - Properties and Applications", VCH, New York (1989)
- [92] F.H. Moser and A.L. Thomas, "The Phthalocyanines", CRC Press, Boca Raton, Florida (1983)
- [93] R.D. Gould, "D.C. electrical measurements on evaporated thin films of copper phthalocyanine", *Thin Solid Films* **125** (1985) p.63
- [94] R.D. Gould and R.I.R. Blyth, "Conductivity and absorption measurements in nickel phthalocyanine thin films", *Phys. Status Solidi A* **120** (1990) p.57
- [95] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, M. Matters, "Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors", *Synth. Met.* **88** (1997) p.37
- [96] D.M. de Leeuw, M.M.J. Simenon, A.R. Brown, R.E.F. Einerhand, "Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices", *Synth. Met.* **87** (1997) p.53
- [97] S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd Edition, J.Wiley & Sons, Inc. (1981)
- [98] A. Goetzberger, E.H. Nicollian, "Transient voltage breakdown due to avalanche in MIS capacitors", *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) p.444
- [99] L. Torsi, A. Dodabalapur, L.J. Rothberg, A.W.P. Fung, H.E.Katz, "Intrinsic transport properties and performance limits of organic field-effect transistors", *Science*, **272** (1996) p.1462
- [100] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, A. Tepore, L. Vally, A. Zocco, "Langmuir-Blodgett multilayers based on copper phthalocyanine as gas sensor materials: Active layer-gas interaction model and conductivity modulation", *Langmuir* **13** (1997) p.6562
- [101] I. Zhivkov, E. Spassova, D. Dimov, G. Danev, "Oxygen influence on the conductivity of copper phthalocyanine vacuum-deposited thin films", *Vacuum* **76** (2004) p.237–240



- [102] J.G. Simmons, "Conduction in thin dielectric films", *J. Phys. D* **5** (1971) p.613
- [103] R.D. Gould, C.J. Bowler, "D.C. electrical properties of evaporated thin films of CdTe", *Thin Solid Films* **164** (1988) p.281
- [104] A. Sedra, K. Smith, "Μικροηλεκτρονικά Κυκλώματα", Επιμέλεια Γ. Παπανάνος, Παπασωτηρίου, Αθήνα (1994)
- [105] Δ.Υφαντής / G.Schwedt, "Εγχειρίδιο των Φυσικών και Χημικών Μεθόδων Ανάλυσης", Εκδ. Παρισιάνος (1999)
- [106] A.J.Nelson, "X-ray Photoemission Spectroscopy, Microanalysis of Solids", Plenum Press (1994) New York
- [107] D. Briggs, M.P.Seah, "Practical Surface Analysis", 2nd Edition, **Vol. 1**, Wiley (1990) New York
- [108] G. Guillard, R. Madru, M. Al Sadoun, M. Maitrot, "Thin-film transistors based on nickel phthalocyanine", *J. Appl. Phys.* **66** (1989) p.4554
- [109] Z. Bao, A. Lovinger, A. Dodabalapur, "Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine", *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) p.3066
- [110] G.Guillaud, R.Ben Chaabane, C.Jouve, M.Gamoudi, "Transient behaviour of thin film transistors based on nickel phthalocyanine", *Thin Solid Films* **258** (1995)
- [111] K. Xiao, Y.Q. Liu, G. Yu, D.B. Zhu, "Organic FETs using Copper Phthalocyanine thin film", *Synthetic Metals* **137** (2003) p.991
- [112] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M.E. Gershenson, "Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) art. no. 086602
- [113] C. Reese, W.-J. Chung, M.-M. Ling, M. Roberts, Z. Bao, "High-performance microscale single-crystal transistors by lithography on an elastomer dielectric", *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) p.202108
- [114] L.B. Roberson, J. Kowalik, L.M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming, C. Wilkins, "Pentacene disproportionation during sublimation for field-effect transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) p.3069
- [115] T.W. Kelley, D.V. Muyres, F.P. Baude, T.P. Smith, T.D. Jones, "High Performance Organic Thin Film Transistors", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **771** (2003) p.169
- [116] M. Mas-Torrent, C. Rovira, "Tetrathiafulvalene derivatives for organic field effect transistors", *J. Mater. Chem.* **16** (2006) p.433
- [117] M.M. Payne, S.R. Parkin, J.E. Anthony, C.-C. Kuo, T.N. Jackson, "Organic field-effect transistors from solution-deposited functionalized acenes with mobilities as high as 1 cm²/V·s", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) p.4986
- [118] C.Reese, Z.Bao, "Organic single-crystal field-effect transistors", *Materials Today* **10** (2007) p.20



- [119] R.I. Frank, J.G. Simmons, "Space-Charge Effects on Emission-Limited Current Flow in Insulators", *J. Appl. Phys.* **38** (1967) p.832
- [120] J. Godlewski, J. Kalinowski, "Trapping effects on emission-limited current flow in narrow-band insulators", *Phys. Stat. Solidi* **56** (1979) p.293
- [121] R.J. Ewen, C.L. Honeybourne, "X-ray photoelectron spectroscopy of clean and gas-doped films of phthalocyanines", *J. Phys.: Condens. Matter.* **3** (1991) p.S303
- [122] Y.-C. Lin, H.-P.D. Shieh, J. Kanicki, " A novel current-scaling a-Si:H TFTs pixel electrode circuit for AM-OLEDs", *IEEE Transactions on Electron Devices* **52** (2005) p.1123
- [123] M.J. Panzer and C.D. Frisbie, "Polymer Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors: Low-Voltage, High-Current Switches for Organic Electronics and Testbeds for Probing Electrical Transport at High Charge Carrier Density", *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) p.6599
- [124] M.J. Panzer and C.D. Frisbie, "Polymer Electrolyte Gate Dielectric Reveals Finite Windows of High Conductivity in Organic Thin Film Transistors at High Charge Carrier Densities", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) p.6960
- [125] Ν. Μούρτζης, "Μελέτη Συμπλόκων Κυκλοδεξτρινών με Ολιγομερείς Αρωματικές Ενώσεις, φέρουσες Λειτουργικές Τελικές Ομάδες, σε Διάλυμα με Φασματοσκοπία NMR", Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Ε.Κ.Π., Αθήνα (2002)
- [126] Hewlett Packard Inc., "HP4284A: Precision LCR Meter – Operation Manual", USA (1998)
- [127] Hewlett Packard Inc., "HP4140B: pA Meter/ DC Voltage Source", USA (1998)
- [128] Ν.Ι. Θεοδώρου, "Ηλεκτρικές Μετρήσεις", Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (1994)

